

# Ortsaufgelöste röntgendiffraktometrische Charakterisierung von Domänenenumklappvorgängen in ferroelektrischen Keramiken

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe

genehmigte

**Dissertation**

von

Stefan Hackemann  
(Dipl.-Min.)  
aus Bergneustadt

Tag der mündlichen Prüfung:

17.07.2001

Hauptreferent:

Priv. Doz. Dr. H. Riedel

Korreferent:

Prof. Dr. D. Munz

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1997 bis Dezember 2000 am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Freiburg im Breisgau angefertigt.

Herrn Dr. W. Pfeiffer danke ich für die interessante Themenstellung, die intensive Betreuung der Arbeit und das sehr gute Arbeitsklima.

Bei Herrn Priv. Doz. Dr. H. Riedel möchte ich mich für die ausführlichen Diskussionen sowie die Übernahme des Hauptreferates meiner Arbeit bedanken.

Prof. Dr. Munz danke ich für die Übernahme des Korreferates meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Rödel sowie seinen Mitarbeitern Herrn Dr. D. Lupascu und Herrn S. L. dos Santos e Lucato danke ich für die wertvolle Unterstützung und die freundliche Aufnahme bei meinen zahlreichen Besuchen in der TU Darmstadt.

Herrn E. Reisacher danke ich für die Hilfestellung und Unterstützung, vor allem bei meinen ersten Gehversuchen in der Röntgenbeugung.

Herrn H. Buck und Herrn M. Grabovac möchte ich für die sehr gute Zusammenarbeit im technischen und experimentellen Bereich sowie die freundschaftliche Atmosphäre während meiner Zeit im IWM danken.

Meiner Frau Silvia danke ich für das Verständnis und vor allem für ihre Geduld während der Anfertigung der Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes »Multifunktionswerkstoffe«.

---

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Zielsetzung .....	2
1.2	Piezoeffekt und ferroelektrisches Verhalten: Überblick und Definitionen	3
1.3	Piezoelektrische Keramiken .....	8
1.3.1	Herstellung.....	8
1.3.2	Die Perowskit-Struktur .....	9
1.3.3	Das $\text{PbZrO}_3$ – $\text{PbTiO}_3$ - System.....	12
1.4	Ferroelektrika in der Röntgenbeugung .....	14
1.5	Mechanisches Verhalten von Ferroelektrika .....	14
1.6	Rissspitzenfelder und Risswiderstand .....	16
<b>2</b>	<b>Experimentelle Grundlagen: Mikrodiffraktometrie.....</b>	<b>21</b>
2.1	Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter .....	21
2.2	Angewendete röntgenographische Messverfahren .....	23
2.2.1	Röntgenographische Erfassung von Domänenumklappvorgängen	24
2.2.2	Eigenspannungsmessungen nach dem » $\sin^2\psi$ -Verfahren« .....	25
2.3	Aufbau des Mikrodiffraktometers.....	31
2.4	Charakterisierung und Optimierung der apparativen Parameter .....	33
2.4.1	Messfleckgrößen .....	34
2.4.2	Primärintensität .....	35
2.5	Materialspezifische Begrenzung der Ortsauflösung .....	39
2.6	Materialauswahl .....	44
<b>3</b>	<b>Voruntersuchungen an PIC 151 .....</b>	<b>47</b>
3.1	Phasenbestand und Metrik.....	47
3.2	Domänenumklappprozesse unter elektrischen Feldern: Schmetterlingskurven .....	48
3.3	Domänenumklappprozesse unter mechanischer Belastung.....	50
3.4	Ermittlung der Beziehung zwischen Umklappvorgängen und lokalen Dehnungen .....	53
3.5	Bestimmung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten.....	55
3.6	Einleitende Untersuchungen mit hoher Ortsauflösung im Rissbereich .	57

---

<b>4</b>	<b>In-Situ-Vorrichtung und Versuchsdurchführung .....</b>	<b>63</b>
4.1	Konstruktion einer In-Situ-Vierpunktbiegevorrichtung .....	63
4.2	Versuchsdurchführung.....	64
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse.....</b>	<b>67</b>
5.1	Einfluss der Probenvorbereitung .....	67
5.2	Ergebnisse der systematischen Risswiderstandsmessungen .....	72
5.3	Eigenspannungsmessungen .....	75
5.4	Ortsaufgelöste röntgenographische Messungen von Domänenenumklappvorgängen im Rissbereich.....	76
<b>6</b>	<b>Bewertung der experimentellen Ergebnisse .....</b>	<b>81</b>
6.1	Risswiderstandsverhalten .....	81
6.2	Prozesszone .....	82
6.3	Berechnung des Anstiegs der Risswiderstandskurve .....	84
6.4	Ortsaufgelöste Eigenspannungsmessungen .....	85
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>Literaturnachweis .....</b>	<b>89</b>

# 1 Einleitung

Piezoelektrische Materialien zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, mechanische Deformationen in elektrische Signale umzuwandeln. Umgekehrt sind sie auch in der Lage, elektrische Signale in eine mechanische Verformung umzusetzen. Beide Vorgänge, der direkte und der inverse Piezoeffekt, bilden die Basis für die Funktion als elektromechanischer Wandler.

Piezoelektrische Keramiken basieren zum größten Teil auf ferroelektrischen Materialien wie z.B. Bleizirkonat-Titanaten (PZT). Die Einsatzgebiete sind heute nur noch schwer zu überschauen. Der Piezoeffekt und seine Umkehrbarkeit eröffnen bereits zwei große Felder, auf denen diese Keramiken erfolgreich eingesetzt werden können. Der direkte piezoelektrische Effekt bildet die Grundlage für Schall-, Kraft- oder Drucksensoren, aber auch für Hochspannungsquellen. Die Existenz des inversen Effektes ermöglicht u.a. die Funktion als Aktoren und (Ultra-) Schallgeber. Hervorzuheben ist hier beispielsweise der beginnende Einsatz im Einspritzventil in der Automobiltechnik. Enorm kurze Stellzeiten der Piezoaktoren ermöglichen eine exakte Dosierung von Einspritzmenge und -zeitpunkt. Schallgeber finden ihr Einsatzgebiet in der technischen und medizinischen Diagnostik sowie der Ultraschallreinigung. Weiterhin können Piezokeramiken im Bereich der elektrischen und mechanischen Dämpfung angewendet werden. Die ferroelektrischen Stoffe verwendet man aber auch in Kondensatoren, pyroelektrischen Sensoren und als Speicherelemente in der EDV.

Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz von Piezokeramiken als hochbelastete Maschinenelemente ist eine ausreichend hohe Lebensdauer. Dazu ist die Kenntnis der Verstärkungs- und der Schädigungsmechanismen dieser Materialien notwendig.

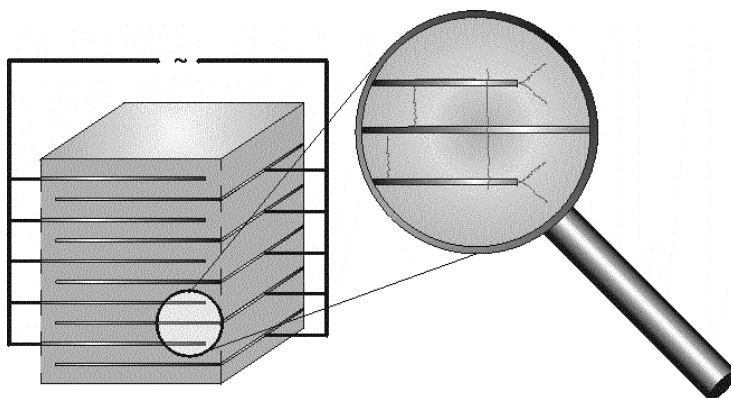


Abb. 1.1:  
Stapelaktor mit  
Rissbildung zwischen den Elektroden, an den Elektrodenenden sowie Delamination [1]

Die Lebensdauer piezoelektrischer Aktoren ist im Allgemeinen durch das Wachstum von Rissen bestimmt, die sich an verschiedenen Stellen im Bauteil bilden können (Abb. 1.1). Bei der Ausbreitung von Rissen in ferroelektrischen Materialien sind Besonderheiten zu berücksichtigen, die in der üblichen Bruchmechanik elastischer oder elastisch-plastischer Werkstoffe keine Rolle spielen. Dazu gehört das Umklappen ferroelektrischer Domänen im mechanischen Spannungsfeld von Rissen. Ähnlich wie die spannungsinduzierte Phasenumwandlung in Zirkonoxid führen die Umklappvorgänge in Ferroelektrika zu einer ansteigenden Risswiderstandskurve. Der Bereich um die Risspitze, wo diese Umklappvorgänge stattfinden, wird als Prozesszone bezeichnet. Die Umklappvorgänge sind ebenso wie die damit verbundene Ausbildung von Eigenspannungen röntgenographischen Beugungsanalysen zugänglich.

### 1.1 Zielsetzung

Die Arbeit zielt auf eine quantitative Charakterisierung der Prozesszone im Hinblick auf ihre Ausdehnung sowie den Umfang der Umklappvorgänge mit Hilfe orts aufgelöster röntgendiffraktometrischer Analysen, kurz als »Mikro-diffraktometrie« bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die experimentellen Voraussetzungen für lokal hochauflösende Beugungsanalysen im Bereich von Risspitzen mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Mikrodiffraktometers erarbeitet. Nach erfolgreicher Aufbereitung der Methode wurden dann die Orientierung der Domänen sowie die Ausbildung von Eigenspannungen in Abhängigkeit äußerer mechanischer und elektrischer Spannungsfelder ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass mit der im Verlauf der Arbeit optimierten Messtechnik Umklappprozesse in der Umgebung von Rissen quantitativ und mit ausreichender Ortsauflösung bestimmt werden können, so dass bruchmechanisch relevante Größen wie die Prozesszonbreite und der Umfang der Orientierungsprozesse im Bereich von Rissen bestimmt werden konnten. Die Konstruktion und Anwendung einer auf die Beugungsgeometrie angepassten Vierpunktbiegevorrichtung ermöglicht hierbei die direkte Verbindung röntgenographischer Methoden mit bruchmechanischen Untersuchungen.

## 1.2 Piezoeffekt und ferroelektrisches Verhalten: Überblick und Definitionen

Ferroelektrika als stoffliche Ausgangsbasis für piezoelektrische Keramiken bilden eine spezielle Gruppe innerhalb der Dielektrika oder Nichtleiter. Es soll hier ein Überblick zu grundlegenden Begriffen gegeben werden.

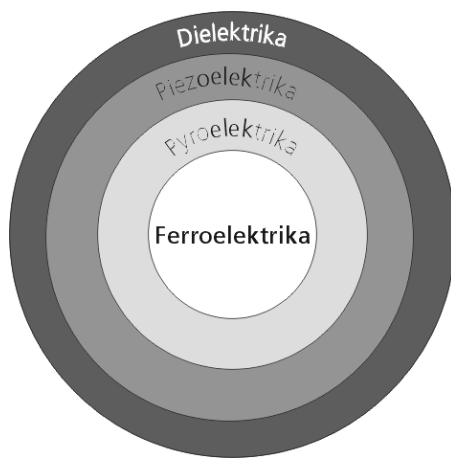


Abb. 1.2:  
Schematische  
Einteilung der  
Dielektrika

Dielektrika sind dadurch charakterisiert, dass sie entweder eine spontane elektrische Polarisation  $\vec{P}$  aufweisen oder dass eine Polarisation durch ein elektrisches Feld induziert werden kann.

Dielektrika im engeren Sinn sind nicht spontan polarisiert. Die induzierte Polarisation steigt linear mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  an:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (\text{Gl. 1.1})$$

wobei  $\chi$  die materialabhängige dielektrische Suszeptibilität und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante darstellt.

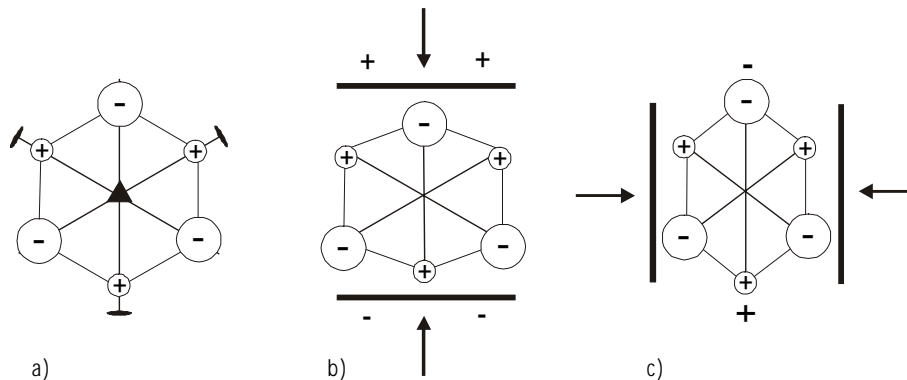
Da Polarisation und dielektrische Suszeptibilität meist über Kapazitätsmessungen bestimmt werden, wurde die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  eingeführt. Sie beschreibt das Verhältnis der gemessenen Kapazitäten mit und ohne Dielektrikum zwischen den Kondensatorplatten:  $\epsilon_r - 1 = \epsilon / \epsilon_0 - 1 = \chi$ . Hier ist  $\epsilon$  die absolute Dielektrizitätskonstante, welche die dielektrische Verschiebung mit dem elektrischen Feld verknüpft.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Bei bestimmten Stoffen ist jedoch das Auftreten der Polarisation ohne Einwirkung äußerer elektrischer Felder abseits der beschriebenen Proportionalität von  $\vec{P}$  und  $\vec{E}$  zu beobachten. Dies bezeichnet man als spontane Polarisation. Die Existenz spontaner Polarisation ist abhängig von der makroskopischen Symmetrie der Strukturen. Die Beschreibung der makroskopischen Symmetrie von Kristallen [2] erfolgt durch die Zuordnung in eine der 32 möglichen Kristallklassen oder Punktsymmetriegruppen (PSG).

**Piezoelektrika** sind Kristalle, bei denen es unter mechanischer Beanspruchung in bestimmten Richtungen zu Ladungsverschiebungen kommt. Der Piezoeffekt wurde 1880 von P. und J. Curie erstmals nachgewiesen, erste theoretische Beschreibungen erschienen 1890 [3]. Als Beispiel dient der  $\alpha$ -Quarz. Der direkte, longitudinale Piezoeffekt ist in Abb. 1.3 b dargestellt. Beim transversalen Effekt (Abb. 1.3 c) kommt es wie beim Longitudinaleffekt zu einer Ladungsverschiebung hier jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Beide Effekte sind linear (Gl. 1.3). Der Effekt ist umkehrbar, unter dem Einfluss von entsprechend orientierten elektrischen Feldern kommt es zu Kontraktion bzw. Dilatation der piezoelektrischen Materialien.

Abb. 1.3:  
a) Stark vereinfachtes Modell der Quarzstruktur mit den Ladungsschwerpunkten der Si-(+) und O-Ionen (-) sowie den Symmetrieelementen  
b) longitudinaler Piezoeffekt  
c) transversaler Piezoeffekt



Voraussetzung für das Auftreten des Piezoeffektes ist die Existenz von polaren Richtungen in der Kristallstruktur. Es existieren 20 piezoelektrische Punktsymmetriegruppen, das sind alle nicht-kubischen Punktsymmetriegruppen ohne Symmetriezentrum. Abb. 1.3 a zeigt die stark vereinfachte Quarzstruktur mit drei polaren, zweizähligen Drehachsen ( $\bullet$ ) in der Zeichenebene. Entlang dieser Richtungen finden sich Dipolmomente  $\vec{p}_i$ , die bei mechanischer Deformation zum beschriebenen Piezoeffekt führen.



Die symmetrieäquivalente Anordnung der drei polaren Richtungen durch die hierzu senkrechte dreizählige Drehachse ( $\Delta$ ) ergibt jedoch

$$\sum_i \vec{p}_i = 0 \text{ und damit keine mögliche spontane Polarisierung.}$$

Die piezoelektrischen Gleichungen verknüpfen die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  und mechanische Spannung  $\sigma$  mit der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  und der Dehnung  $\varepsilon$ :

$$\vec{D} = d \sigma + \epsilon^0 \vec{E} \quad (\text{direkter Piezoeffekt}) \quad \text{und} \quad (\text{Gl. 1.3})$$

$$\varepsilon = s^E \sigma + d \vec{E} \quad (\text{inverser Piezoeffekt}),$$

mit  $d$  = piezoelektrische Ladungskonstante  
und  $s$  = Elastizitätskonstante.

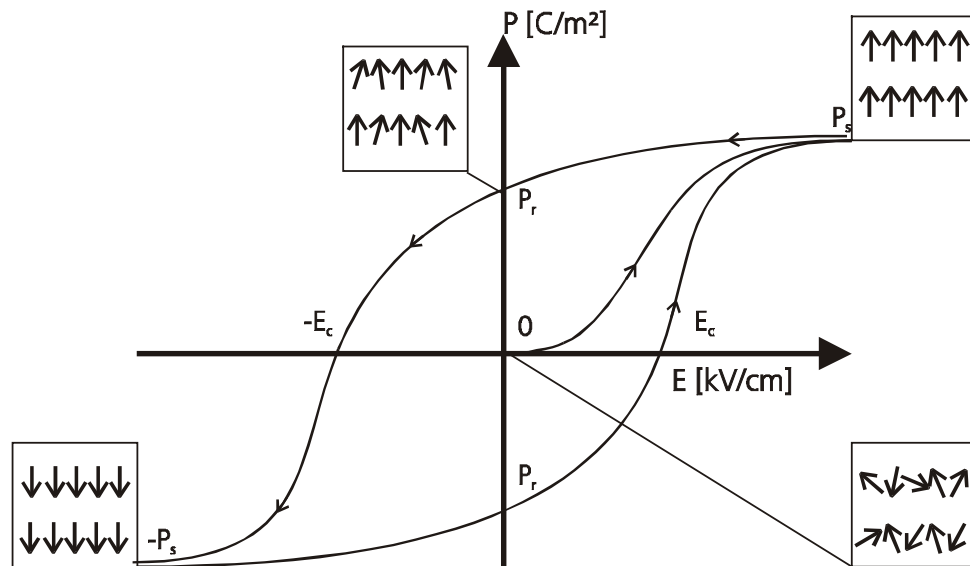
Hochgestellte Indizes bedeuten hier eine konstant gehaltene Größe. Spannung und Dehnung sind Tensoren 2. Stufe, piezoelektrische Ladungskonstante und Elastizitätskonstante Tensoren 3. bzw. 4. Stufe.

Als **Pyroelektrika** bezeichnet man Stoffe, bei denen spontane Polarisierung auftritt, sie besitzen eine singuläre polare Symmetrie, das heißt, es treten keine Symmetrieelemente senkrecht dazu auf. Sie gehören damit den 10 pyroelektrischen Kristallklassen an. Einheitlich ausgerichtete Dipole sind hier schon ohne äußere Einflüsse vorhanden, die Kristalle sollten also an ihren polaren Enden elektrostatische Ladungen aufweisen. Praktisch wird diese Ladung jedoch durch Adsorption geladener Partikel wie Staub o.ä. sowie durch ungenügende Isolierung kompensiert. Die Namensgebung bezieht sich auf die starke Temperaturabhängigkeit der Polarisierung. Der Effekt wurde schon 1756 von Aepinus an Turmalin entdeckt.

**Ferroelektrika** werden den pyroelektrischen Stoffen zugeordnet, besitzen also auch deren Symmetriebeschränkungen. Sie zeichnen sich jedoch zusätzlich durch die Umkehrbarkeit der spontanen Polarisierung mittels äußerer elektrischer Felder aus [4]. Das bedeutet, dass die Strukturanteile, die für die Polarisierung verantwortlich sind, umgeklappt werden können. Diese Strukturanteile bezeichnet man als Domänen, die bestimmte Zwillingsorientierungen aufweisen [5]. Entdeckt wurde die Ferroelektrizität am Seignettesalz ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) im Jahr 1920 [6].

Die erste entdeckte ferroelektrische Substanz mit Perowskit-Struktur war  $\text{BaTiO}_3$  [7]. Die Namensgebung lehnt sich an die Ferromagnetika an.

Abb. 1.4  
Schematische  
Darstellung der  
ferroelektrischen  
Polarisationshystere-  
se mit Domänenaus-  
richtung  
 $E_c$  = Koerzitiv-  
feldstärke ( $P=0$ ),  
 $P_r$  = Remanente  
Polarisation ( $E=0$ )  
O- $P_s$ : Neukurve



Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes richten sich zunehmend Domänen parallel zum elektrischen Feld bis zur Sättigung ( $P_s$ ) aus. Wird das elektrische Feld wieder verringert, bleibt die Ausrichtung der Domänen weitgehend erhalten, was sich in der remanenten Polarisation  $P_r$  äußert. Erst beim Erreichen der Koerzitivfeldstärke  $-E_c$  durch ein gegengerichtetes elektrisches Feld verschwindet die Polarisation wieder. Eine weitere Erhöhung des entgegengerichteten elektrischen Feldes führt wieder zu einer Ausrichtung parallel zum elektrischen Feld bis hin zur Sättigung mit umgekehrtem Vorzeichen ( $-P_s$ ). Wegnahme des elektrischen Feldes und erneutes Anlegen einer Spannung mit ursprünglichen Vorzeichen vervollständigen die Hystereseschleife.

Beim Durchlaufen der Hysteresekurve treten im Allgemeinen auch mechanische Verzerrungen auf, da sich die Gitterkonstanten in der Polarisationsrichtung von den anderen Richtungen unterscheiden. Man beobachtet dabei die sogenannten Schmetterlingskurven (Abb. 1.5).

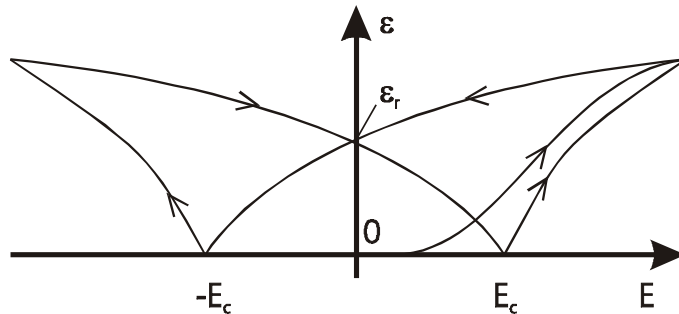


Abb. 1.5 :  
»Schmetterlings-  
kurve«  
 $E_c$ : Koerzitivfeldstär-  
ken,  $\epsilon_r$  remanente  
Dehnung

Bei einer zunächst noch unpolarisierten Probe steigt die Dehnung in Feldrichtung mit zunehmender Ausrichtung der Domänen an (Abb. 1.5). Wird das elektrische Feld wieder abgesenkt, so geht die Dehnung auf einen remanenten Betrag  $\epsilon_r$  zurück. Bei der Koerzitivfeldstärke  $-E_c$  verschwinden Polarisierung und deshalb auch die Dehnung. Bei weiterer Polarisierung mit negativen Feldebeträgen steigt die Dehnung wieder an. (Zum besseren Verständnis beachte man, dass um  $180^\circ$  gedrehte Polarisationszustände mechanisch äquivalent sind.)

Umgekehrt führt eine mechanische Spannung zu Polarisationsänderungen durch Domänenwandverschiebungen (Abb. 1.6). Dieses Phänomen wird als Ferroelastizität bezeichnet.

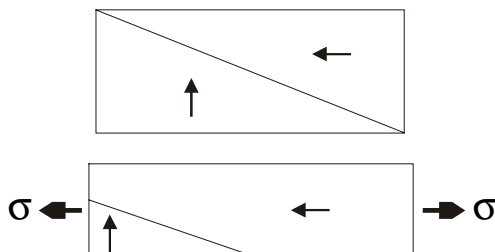


Abb. 1.6:  
Vereinfachte  
ferroelastische  
Struktur im unbelas-  
teten Zustand  
(oben) und unter  
Zugspannung mit  
Längenänderung  
und eine entspre-  
chender Querkon-  
traktion des Körpers  
(unten)

Es sei bemerkt, dass Ferroelastizität auch in Stoffen auftreten kann, die nicht ferroelektrisch sind. Beispielsweise ist Neodympentaphosphat ( $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ ) unterhalb von  $177^\circ\text{C}$  ferroelastisch, da die Phase jedoch zentrosymmetrisch ist (Kristallklasse  $2/m$ ), kann keine Ferroelektrizität auftreten [8]. Weiterhin sei darauf verwiesen, dass der eigentliche (lineare) Piezoeffekt der Schmetterlingskurve überlagert ist.

Es seien hier noch die **Antiferroelektrika** erwähnt, bei denen zwar ebenfalls permanente Dipole vorhanden sind, diese sind aber alternierend antiparallel

angeordnet [9]. Eine spontane Polarisierung ist somit nach außen zunächst nicht festzustellen. Oberhalb einer kritischen elektrischen Feldstärke wandelt sich die Struktur jedoch in eine ferroelektrische Konfiguration um, die dann auch eine Hysterese aufweist.

### 1.3 Piezoelektrische Keramiken

Piezoelektrische Keramiken sind polykristalline Ferroelektrika. Ihre physikalischen Eigenschaften ergeben sich einerseits aus der stofflichen Zusammensetzung, zum anderen aber auch aus dem keramischen Herstellungsprozess.

#### 1.3.1 Herstellung

Piezoelektrische Keramiken werden im Sinterverfahren hergestellt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit der Herstellung unterschiedlichster Geometrien für verschiedene Anwendungen. Chemisch handelt es sich fast ausschließlich um oxidische Systeme, meist aus zweiwertigen  $\text{Ba}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen, vierwertigen Ionen  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sr}^{4+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$  sowie Dotierstoffen.

Dotierungen sollen im Wesentlichen die Beweglichkeit der Domänenwände steuern. Als »weiche« Keramiken bezeichnet man Materialien mit hoher Beweglichkeit der Domänenwände. Dazu werden als Donatoren bezeichnete Ionen mit höherer Valenz eingesetzt. Bei  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Keramiken verwendet man beispielsweise  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  oder  $\text{Nb}^{5+}$ , die Leerstellen auf den  $\text{Pb}^{2+}$ -Gitterplätzen schaffen. Diese Leerstellen sind dann für die erhöhte Domänenwandmobilität verantwortlich. Weiche Keramiken zeichnen sich durch geringe Koerzitivfeldstärken ( $\leq 1 \text{ kV mm}^{-1}$ ), hohe Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon_r \approx 2000$ ), große piezoelektrische Koeffizienten und hohe elektromechanische Kopplungsfaktoren aus. Dabei ist der Kopplungsfaktor ein Maß für die gegenseitige Umsetzung von elektrischer in mechanische Energie. Die hohe Mobilität erhöht aber auch den Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit Werten  $> 0,1$ . Bei »harten« Keramiken verwendet man Akzeptoren, d.h. also Ionen geringerer Valenz, was meist Leerstellen im Anionen-Gitter verursacht. Harte Keramiken besitzen hohe Koerzitivfeldstärken und geringere Dielektrizitätskonstanten, piezoelektrische Koeffizienten und Kopplungsfaktoren, der Verlustfaktor ist aber deutlich geringer.

Zur Herstellung selbst werden nun zunächst die einfachen oxidischen Ausgangskomponenten vermischt und gemahlen. Eine erste Temperaturbehand-

lung, das Kalzinieren oder Vorsintern, führt zur Synthese der ferroelektrischen Verbindung (z.B.:  $\text{PbO}, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ). Die Bildungsreaktion und das anschließende Nassmahlen bestimmen für das Sinterverhalten wichtige Parameter wie Korngrößenverteilung und Korngestalt.

Die weitere Formgebung piezokeramischer Bauteile erfolgt durch Pressen, Gießen oder Ziehen. Dazu ist es notwendig, eine fließfähige und plastifizierbare Masse zu erhalten, die durch Vermischung z.B. mit organischen Bindemitteln erreicht werden kann [10].

Der eigentliche Sinterprozess erfolgt bei Temperaturen von 1300 bis 1450 °C für  $\text{BaTiO}_3$  bzw. 1100 bis 1250 °C für PZT. Der Prozess ist gekennzeichnet durch Schwindung und Verdichtung, dabei bilden die sich berührenden Körner gemeinsame Korngrenzen aus. Anschließendes Kornwachstum führt zu einer nahezu vollständigen Verdichtung.

Das gesinterte Material oder Bauteil muss zur Polung und für den späteren Einsatz noch mit Elektroden versehen werden. Dazu verwendet man meist Silberelektroden, die aus pastenförmigen Präparaten hergestellt und eingebrannt werden. Die Leitfähigkeit und Haftfestigkeit der Leitschichten beeinflussen die Qualität der Piezokeramik dabei erheblich.

Der Polungsvorgang führt zur Einstellung einer remanenten Polarisierung. Aus dem isotropen Material wird durch das ferroelektrische Ausrichten der Domänen ein anisotroper, piezoelektrischer Körper.

### 1.3.2 Die Perowskit-Struktur

Piezokeramiken werden meist aus Oxiden der Perowskit-Gruppe hergestellt. Die Kristallstruktur leitet sich aus dem  $\text{CaTiO}_3$ -Mineral ab, welches den Perowskit im eigentlichen Sinn bildet.

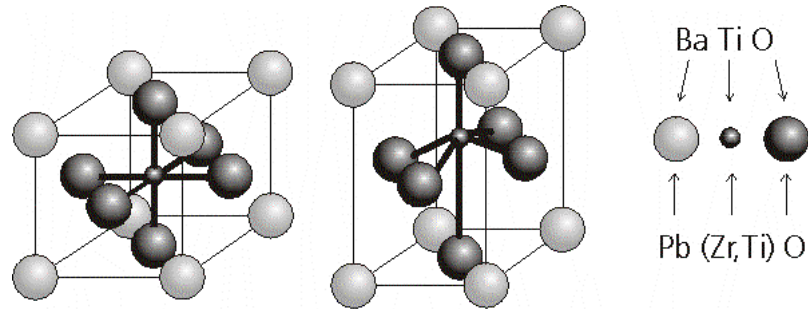
Die Idealstruktur der Perowskite ist kubisch, sie besitzen die Summenformel  $\text{ABO}_3$  [11]. Die relativ großen A-Kationen wie z.B.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  oder  $\text{Pb}^{2+}$ , werden von zwölf  $\text{O}^{2-}$ -Ionen kuboktaedrisch umgeben. Die kleineren B-Kationen sitzen in Oktaederlücken zwischen den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Hier finden sich z.B.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (Abb. 1.7).

Die kubische Idealstruktur ist meist nur in Hochtemperaturphasen zu beobachten. Bei Abkühlung durchlaufen die Perowskite einen oder mehrere Phasenübergänge, die zwar meist mit eher geringen Verzerrungen des Kristallgitters verbunden sind, trotzdem aber zu einer Reduzierung der Kristallsymmetrie

führen. Die Übergangstemperatur von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase bezeichnet man als Curie-Temperatur  $T_C$ .

Abb. 1.7:

Oben: Kubische (paraelektrische) und ferroelektrisch-tetragonale Struktur von  $\text{BaTiO}_3$  und PZT. Die tetragonale Verzerrung rechts ist stark übertrieben dargestellt



Unten: Umklappvorgang unter elektrischem oder mechanischem Spannungsfeld

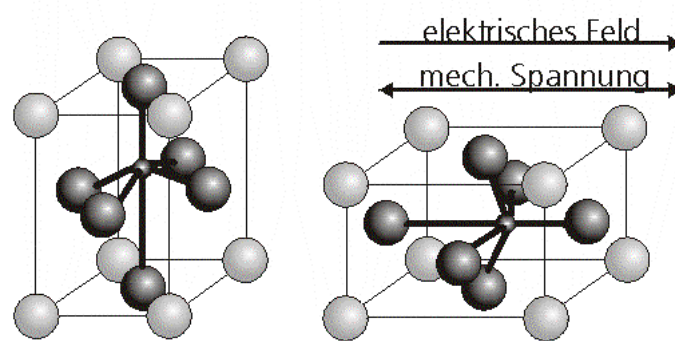


Abb. 1.7 zeigt, dass bei der kubischen Phase die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen, da sich das Ti- bzw. Zr-Ion im Zentrum des Sauerstoffoktaeders befindet. Nach Abkühlung unterhalb der Curie-Temperatur liegt z.B. eine tetragonale Struktur vor, das Ti- bzw. Zr-Ion ist nun in Richtung einer Oktaederspitze verschoben, es bildet sich ein spontanes Dipolmoment aus. Dieses Dipolmoment bietet nun einen Angriffspunkt für ein äußeres elektrisches Feld, welches das Kation auf einen Platz in Richtung einer anderen Oktaederspitze bewegt. Damit klappt das kristallographische Grundsystem in Richtung der elektrischen Feldlinie um. Im Falle einer äußeren mechanischen Spannung geschieht der gleiche, hier als ferroelastisch bezeichnete, Umklappvorgang.

Neben der tetragonalen Symmetrie treten noch ferroelektrische Strukturen aus anderen Kristallsystemen auf. Der Grund für die eine oder andere Struktur liegt in der Zusammensetzung und der sich aus den Ionenradien ergebenden Koordinationsgeometrie.

Betrachtet man die Ionenradien  $r_A$ ,  $r_B$  und  $r_O$ , so ergibt sich für eine ideale kubische Perowskit-Struktur:

$$\frac{r_A + r_O}{r_B + r_O} = \sqrt{2} \quad (\text{Gl. 1.4})$$

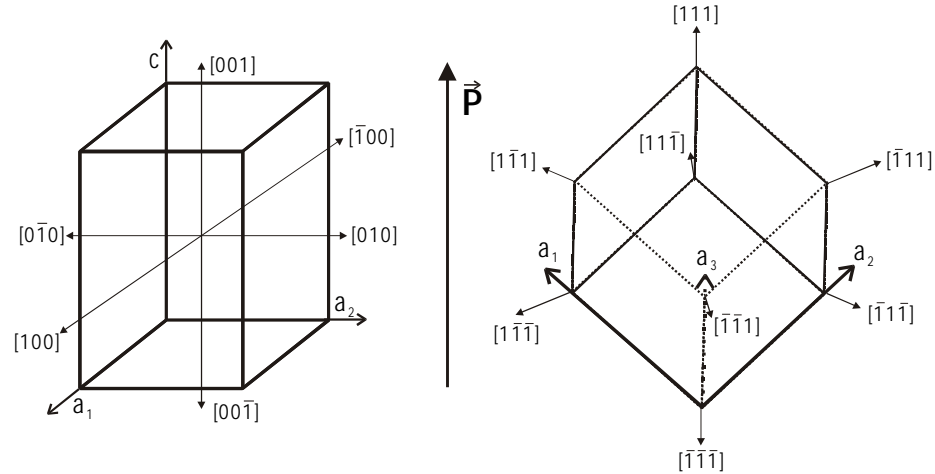
Nach GOLDSCHMIDT sind gewisse Toleranzen zulässig, bei denen die Perowskit-Struktur noch auftreten kann, der eingeführte Toleranzfaktor  $t$  soll dabei zwischen 0,8 und 1,1 liegen [8]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Gl. 1.5})$$

Tritt  $t > 1$  auf, sind die A-Kationen und damit die Oktaederlücken größer als der Raumbedarf der B-Kationen, was meist zu tetragonalen Elementarzellen führt. Das B-Kation findet hier seinen Platz in Richtung einer der sechs Oktaederecken d.h. es existieren sechs entartete Positionen. Bei Überschreiten von  $T_c$  übersteigt die thermische Energie die Potentialschwellen der einzelnen Positionen, so dass die Struktur im zeitlichen Mittel kubisch ist, obwohl hier immer noch  $t > 1$  gilt. Bei  $t < 1$  ist das A-Kation zu klein, was zum Kollabieren der Struktur und damit zum Verkippen der  $\text{BO}_6$ -Oktaeder führt. Dabei bilden sich meist rhomboedrische Strukturen.

Tetragonale Phasen besitzen somit ein Dipolmoment entlang der kristallographischen c-Achse = [001]. Hier sind nur Umklappvorgänge in Richtung der übrigen Oktaederecken erlaubt, d.h. also insgesamt sechs mögliche Konfigurationen, die sich nur mit  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$ -Umklappvorgängen erreichen lassen (Abb. 1.8). Rhomboedrische Kristalle sind hingegen entlang der Raumdiagonalen [111], also in Richtung der Flächenzentren der Oktaeder polarisiert. Es ergeben sich somit acht mögliche Orientierungen durch Umklappvorgänge um ca.  $71^\circ$  und ca.  $109^\circ$  sowie um  $180^\circ$ . Die ersten beiden Werte sind abhängig vom Rhomboederwinkel  $\alpha$  der Kristallstruktur.

Abb. 1.8:  
Mögliche Polarisationsrichtungen  $[hkl]$  bei tetragonalen Ferroelektrika (links) und bei rhomboedrischer Symmetrie (rechts)



### 1.3.3 Das $\text{PbZrO}_3$ – $\text{PbTiO}_3$ - System

Bleizirkonat-Titanate  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) entstammen einem binären Mischkristallsystem mit den Endgliedern  $\text{PbZrO}_3$  und  $\text{PbTiO}_3$ . Das Phasendiagramm in Abb. 1.9 [12] zeigt keinerlei Mischungslücken. Oberhalb der Curie-Temperatur findet man für alle Zusammensetzungen die kubische Phase  $P_c$  (Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). Die Phasen unterhalb  $T_c$  teilen sich in drei nicht paraelektrische Bereiche auf.

Der Zr-reiche Bereich mit weniger als 6 mol-%  $\text{PbTiO}_3$  zeigt eine orthorhombische [13] und eine tetragonale Modifikation, beide sind antiferroelektrisch. Zwischen 6 und 48 mol-%  $\text{PbTiO}_3$ -Gehalt finden sich zwei rhomboedrische, ferroelektrische Phasen, jeweils in einer Hochtemperaturmodifikation  $F_{R(\text{HT})}$  (Raumgruppe  $R3\text{m}$ ) und eine Tieftemperaturphase  $F_{R(\text{LT})}$  ( $R3\text{c}$ ). Die beiden Phasen unterscheiden sich strukturell nur gering durch ein wechselseitiges Verkippen der Sauerstoffoktaeder entlang  $[111]$  bei  $F_{R(\text{LT})}$  [14-17], es zeigen sich jedoch Unterschiede in der thermischen Ausdehnung [18].  $\text{PbTiO}_3$ -Gehalte über 48 mol-% führen zur Ausbildung der tetragonalen Phase  $F_T$  ( $\text{P4mm}$ ). Mit steigendem  $\text{PbTiO}_3$ -Gehalt erhöht sich bei dieser Phase das Achsenverhältnis  $c/a$ , was mit einer zunehmenden Verzerrung des  $\text{BO}_6$ -Oktaeders verbunden ist [19,20].



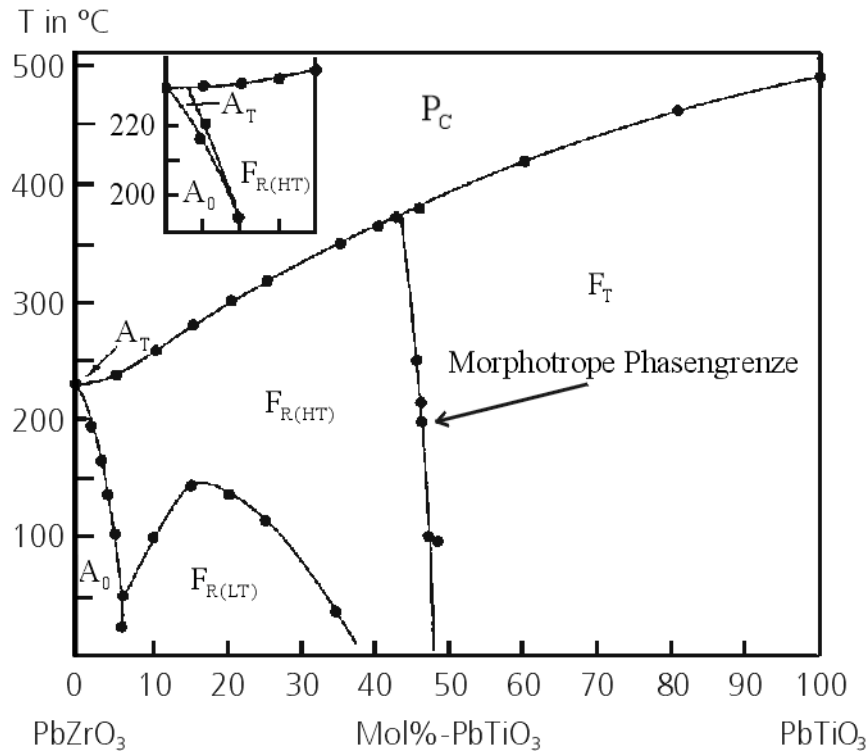


Abb. 1.9:  
 $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ -  
 Phasendiagramm  
 $P_C$  kubisch-para-  
 elektrische Phase,  $F_T$   
 tetragonal-ferro-  
 elektrisch,  
 $F_{R(HT)}$ ,  $F_{R(LT)}$  rhom-  
 boedrisch-  
 ferroelektrische  
 Hoch- bzw. Tief-  
 temperaturphase,  
 $A_0$  orthorhombisch-  
 antiferroelektrisch,  
 $A_T$  tetragonal-  
 antiferroelektrisch

Rhomboedrischer und tetragonaler Bereich des Phasendiagramms treffen sich an der »Morphotropen Phasengrenze« (engl. Abk. MPB). Als Morphotropie bezeichnet die Bildung unterschiedlicher Kristallstrukturen bei partieller Änderung der Zusammensetzung von Mischkristallen. Die morphotrope Phasengrenze ist ein schmaler Bereich, in dem tetragonale und rhomboedrische Kristalle koexistieren [21]. Eine allgemein gültige Aussage, wie weit sich dieser schmale Bereich ausdehnt, ist nicht möglich, hier haben z.B. unterschiedliche Sinterbedingungen ihren Einfluss [22-24]. Das starke Interesse an Keramiken morphotroper Zusammensetzung beruht auf deren hohen Kopplungsfaktoren und Dielektrizitätskonstanten [25]. Erklärt wird dies durch eine hohe maximale Orientierungspolarisation, welche durch das gleichzeitige Auftreten der sechs tetragonalen und acht rhomboedrischen Domänenzustände erreicht wird [26].

## 1.4 Ferroelektrika in der Röntgenbeugung

Der kristalline Zustand ferroelektrischer Phasen wie PZT und BaTiO<sub>3</sub> ermöglicht die röntgendiffraktometrische Untersuchung hinsichtlich ihrer Struktur und auftretender Orientierungsprozesse. So geht auch ein großer Teil der im vorangehenden Abschnitt dargestellten Erkenntnisse aus Röntgenbeugungsuntersuchungen hervor [14,17,21-25]. Umfassende Untersuchungen zum Verhalten unter elektrischem Feld finden sich bei ENDRISS [27,28]. Synchrotronmessungen zeigten bei bestimmten BaTiO<sub>3</sub>-Proben Domänenumklappvorgänge, jedoch keine röntgenographisch messbaren piezoelektrischen Verzerrungen. Untersuchungen an PZT-Proben morphotroper Zusammensetzung mittels Neutronenbeugung ergaben ein überwiegend ferroelektrisches Verhalten der tetragonalen Phase, wohingegen die rhomboedrischen Anteile hauptsächlich piezoelektrisch auf das äußere Feld reagieren. Untersuchungen zu ferroelektrischem Verhalten finden sich auch in [7,14,29-32]. Experimente zu ferroelastischem Verhalten bei mechanischer Beanspruchung von MEHTA und VIRKAR [33] zeigen deutliche Umklappvorgänge auf Bruchflächen sowie Hinweise auf verringerte Umklappvorgänge bei schnell laufenden Rissen aufgrund der Zeitabhängigkeit von Umklappvorgängen.

## 1.5 Mechanisches Verhalten von Ferroelektrika

Piezokeramiken aus domänenstrukturierten ferroelektrischen Stoffen zeigen im Hinblick auf ihr mechanisches Verhalten einige charakteristische Besonderheiten. Betrachtet man Spannungs-Dehnungs-Kurven dieser Materialien [34-36], so erkennt man, dass das Hooke'sche Gesetz

(Gl. 1.6)  $\sigma = E \varepsilon$ , mit  $\sigma$  = mechanische Spannung,  $\varepsilon$  = Dehnung  
und  $E$  = Young'scher oder Elastizitätsmodul,

nur für geringe Spannungs- bzw. Dehnungswerte erfüllt ist. Darüber hinaus zeigen sich rasch deutliche Abweichungen vom linearen Verhalten durch anfangs zunehmende plastische Deformationen. Der plastische Dehnungsanteil erfährt mit steigender Spannung eine Sättigung, wodurch sich die Spannungs-Dehnungs-Kurven wieder einem linearen Verhalten nähern. Nach Entlastung der Proben bleiben starke remanente Dehnungen.

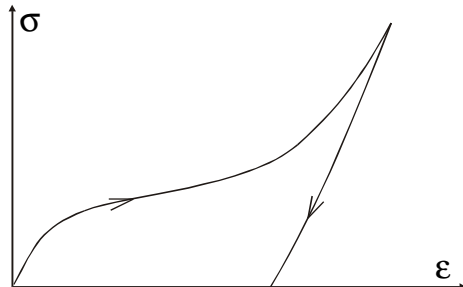


Abb. 1.10:  
Schematische  
Darstellung des  
Spannungs-  
Dehnungs-  
Verhaltens von  
ferroelektrischen  
Keramiken

Die plastischen Verformungen sind im Wesentlichen auf Domänenumklappprozesse, d.h. also auf ferroelastisches Verhalten zurückzuführen, was unter anderem auch durch begleitende Polarisationsmessungen nachgewiesen werden konnte [37,38]. Weiterhin zeigte sich, dass ferroelastisch weiche Keramiken infolge höherer Beweglichkeit ihrer Domänenwände deutlich stärkere plastische Dehnungen aufweisen als harte Materialien [34,35]. Verschiedene Untersuchungen zeigen die Zeitabhängigkeit der Spannungs- bzw. Dehnungszustände und damit der Umklappvorgänge [39,40]. Im Vergleich von Zug- und Druckversuchen mit Weich-PZT sowie der simultanen Messungen an Zug- und Druckseite im Biegeversuch ergeben sich Unterschiede und damit eine nicht symmetrische Deformation [41-43]. Diese Asymmetrie ist zudem noch vom Polungszustand abhängig, bei einer Polarisation senkrecht zur mechanischen Spannungsrichtung verstärkt sich der Effekt.

Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich mit den verschiedenen Einflüssen auf die Risszähigkeit oder das Risswiderstandsverhalten. Dabei üben Domänenumklappprozesse wesentlichen Einfluss auf Bruch bzw. Rissfortschritt aus, indem die Risspitze durch Umklappen der Domänen eine partielle Abschirmung vor der angreifenden Spannung erfährt, was eine verringerte Spannungsintensität an der Risspitze bedeutet. Der Bereich, in dem die verstärkend wirkenden ferroelastischen Umklappvorgänge stattfinden, bezeichnet man als Prozesszone. Hier können auch andere energiezehrende und damit bruchmechanisch relevante Vorgänge wie Mikrorissbildung oder Rissverzweigung stattfinden. Alle diese verstärkenden Faktoren äußern sich in erhöhten Bruchzähigkeiten bzw. in ansteigenden Risswiderstandskurven, das heißt also eine mit der Rissverlängerung zunehmende Spannungsintensität. Ähnliches wurde schon an  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken beobachtet, hier findet jedoch eine Phasenumwandlung der tetragonalen Phase in die monokline Phase statt, die mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist und auch zu einem Spannungsabbau im Risspitzenbereich führt. Die Länge des Anstieges in der Risswiderstandskurve ist dabei von der Ausdehnung der Prozesszone abhängig [44,45].

Risszähigkeitsmessungen an ferroelektrischen Phasen von  $\text{BaTiO}_3$  [46] und PZT [47] bei Raumtemperatur zeigten mit der Korngröße zunächst ansteigende Werte, während bei Untersuchungen der entsprechenden paraelektrischen

Phase ohne Domänenstruktur oberhalb der Curie-Temperatur kein verstärkender Einfluss der Korngröße festgestellt werden konnte. Die Risszähigkeit von PZT nimmt bis zur Curie-Temperatur kontinuierlich ab [33]. Auch die Korngrößenabhängigkeit steht hierbei in einem unmittelbaren Zusammenhang mit dem ferroelastischen Charakter, da die Domänenstruktur erst oberhalb einer kritischen Korngröße in Form von simplen Zwillingslamellen auftritt. Überschreitet die Korngröße einen weiteren Schwellenwert, tritt eine komplexere Domänenstruktur auf [48]. Dabei steigt auch die Breite der Domänen mit anwachsender Korngröße, während die mechanische Schwellenspannung sinkt, die für eine Domänenwandverschiebung notwendig ist. Untersuchungen von MESCHKE, KOLLECK UND SCHNEIDER [49] an  $\text{BaTiO}_3$  haben gezeigt, dass mit ansteigender Korngröße sowohl erhöhte Spannungsintensitäten als auch längere Anstiege in den Risswiderstandskurven verbunden sind, was eine Verbreiterung der Prozesszone mit anwachsender Korngröße bedeutet. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich, dass bei ausreichend langer Entlastungszeitspanne die Risswiderstandskurve bei erneuter Belastung mit dem ursprünglichen Startwert wiederholt durchlaufen wird, was als Verkleinerung der Prozesszone durch Zurückklappen der Domänen bei Entlastung interpretiert wird.

Erwähnt sei hier noch, dass man bei PZT eine verringerte Risszähigkeit für Zusammensetzungen aus dem Bereich der morphotropen Phasengrenze im Vergleich zur Umgebung im Phasendiagramm festgestellt hat [47,50]. Gerade hier findet man aber hohe piezoelektrische Konstanten.

### 1.6 Rissspitzenfelder und Risswiderstand

Die Bruchmechanik setzt sich mit dem Versagen von Materialien durch Rissausbreitung auseinander. Keramiken zeigen allgemein ein sprödes Verhalten, das heißt, der Widerstand gegenüber der Erweiterung eines einmal entstandenen Risses ist gering. Dabei geht das Versagen keramischer Bauteile von Fehlern in Form von Poren, Rissen o.ä. aus. Diese können sowohl bei der Herstellung z.B. während des Sinterprozesses auftreten, als auch bei der Formgebung oder Randschichtbearbeitung entstehen. Abb. 1.11 zeigt schematisch einen Probenkörper der Dicke  $B$  und Höhe  $W$  und einer Risslänge  $a$  sowie die Lage eines Punktes  $(x,y)$  bzw.  $(r,\theta)$  vor der Rissspitze.

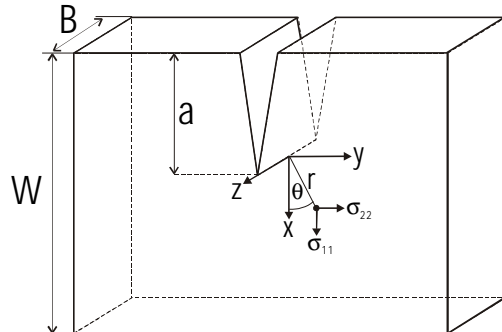


Abb. 1.11:  
Geometrie eines  
Probenkörpers mit  
Anriss  
(nach MUNZ [51])

Als Mode I bezeichnet man eine Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene mittels  $\sigma_{22}$ . Diese Beanspruchung stellt die wichtigste und einfachste Belastungsart dar, während Mode II und Mode III mit Schubbeanspruchungen in Riss- bzw. in Querrichtung im Experiment nur selten zur Anwendung kommen.

Ein Punkt vor der Rissspitze in Abb. 1.11 mit den Polarkoordinaten  $(r, \theta)$  unter Mode I-Belastung ist durch folgenden Spannungszustand gekennzeichnet [51]:

$$\sigma_{11} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (\text{Gl. 1.7})$$

$$\sigma_{22} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)$$

$$\sigma_{12} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}$$

$$\sigma_{33} = 0 \quad \text{»Ebener Spannungszustand«.}$$

bzw.

$$\sigma_{33} = \nu \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad \text{im Inneren ausreichend dicker Proben -}$$

»Ebener Dehnungszustand«

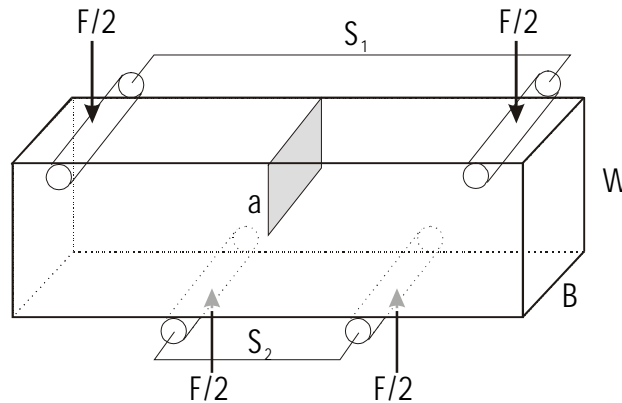
Der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  hat die Dimension  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  und ist abhängig von der Randfaserspannung  $\sigma$ , der Risslänge  $a$  und der Geometrie der Probe:

$$(Gl. 1.8) \quad K_I = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y(\alpha)$$

wobei  $Y$  die Geometrie berücksichtigt und selbst abhängig ist von der auf die Bauteilhöhe  $W$  bezogenen relativen Risslänge  $\alpha = a/W$ . Für den hier angewandten Vierpunktbiegeversuch (Abb. 1.12) berechnet sich die Randfaserspannung  $\sigma$  aus der Kraft  $F$  nach:

$$(Gl. 1.9) \quad \sigma = \frac{3(S_1 - S_2) \cdot F}{2W^2B} \text{ mit } S_1, S_2 = \text{Abstände der Rollen.}$$

Abb. 1.12:  
Vierpunktbiege-  
geometrie bei einer  
Probe mit durchge-  
hendem Riss über  
die Probendicke  $B$



(Gl. 1.8) kann zweckmäßigerweise so umformuliert werden, dass die Risslängenabhängigkeit vollständig in einem Geometrieterm  $Y^*$  enthalten ist:

$$(Gl. 1.10) \quad K_I = \sigma \cdot \sqrt{a} \cdot Y(\alpha) = \frac{F}{B\sqrt{W}} Y^*$$

Für die untersuchten Vierpunktbiegeproben mit durchgehendem Riss ist

$$(Gl. 1.11) \quad Y^* = \frac{S_1 - S_2}{W} \cdot \frac{3\Gamma\sqrt{\alpha}}{2 \cdot (1 - \alpha)^{3/2}}$$

und

$$\Gamma = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2}.$$

Bei zunehmender Belastung nimmt  $K_I$  bis zu einem kritischen Wert  $K_{IC}$  zu, bei der die Rissverlängerung einsetzt.  $K_{IC}$  wird als Riss- oder auch Bruchzähigkeit bezeichnet und dient als Werkstoffkenngröße.

Bleibt  $K_{IC}$  mit zunehmender Rissverlängerung konstant, so spricht man von einem ideal spröden Verhalten. Es existieren jedoch Werkstoffe, darunter auch einige Keramiken, bei denen mit fortschreitender Rissverlängerung  $\Delta a$  ein zunehmender Widerstand gegenüber der Rissausbreitung festgestellt werden kann. Das Rissausbreitungsverhalten kann hier nicht mehr durch einen einzelnen  $K_{IC}$ -Wert beschrieben werden, sondern wird durch den Verlauf des zur Rissverlängerung nötigen Spannungsintensitätsfaktors  $K_{IR} = f(\Delta a)$  charakterisiert. Abb. 1.13 zeigt schematisch das Aussehen einer solchen Risswiderstandskurve. Das Risswachstum setzt bei einem Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ii}$  ein.

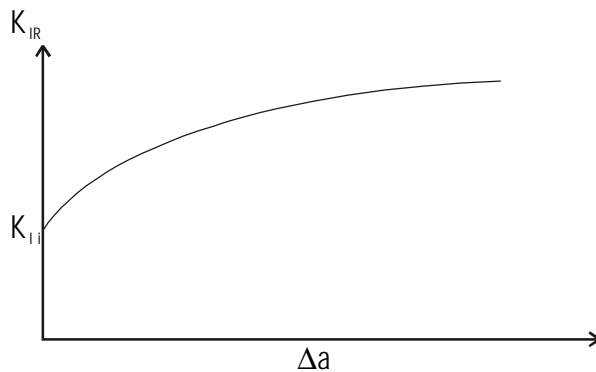


Abb. 1.13:  
Ansteigende Risswiderstandskurve

Meist, und so auch in dieser Arbeit, werden die entstandenen Kennlinien als Risswiderstandskurven oder kurz »R-Kurven« bezeichnet. Als Risswiderstand  $G_I$  im eigentlichen Sinn bezeichnet man jedoch die für eine Rissausbreitung um eine Flächeneinheit notwendige Energie  $G_I$ .  $K_I$  und  $G_I$  können ineinander überführt werden [51] durch

$$K_I^2 = G_I E' , \quad (\text{Gl. 1.12})$$

wobei  $E' = E$  im ebenen Spannungszustand und  $E' = E/(1-\nu^2)$  für den ebenen Dehnungszustand ist.

Die Ursachen für ansteigende Risswiderstandskurven liegen meist in einer Reduzierung der wirksamen Spannungsintensität an der Rissspitze  $K_{tip}$ . Dies kann durch eine Kraftüberbrückung durch Rissuferkontakte mit dem Betrag  $\Delta K_{br}$  oder aber aufgrund von volumenvergrößernden Phasentransformationen wie bei  $ZrO_2$ -Keramiken ( $\Delta K_{trans}$ ) sowie ferroelastischen Domänenenumklappvorgängen geschehen ( $\Delta K_{ferro}$ ):

$$K_{tip} = K_I - \Delta K_{br} - \Delta K_{ferro/trans} . \quad (\text{Gl. 1.13})$$

Einige Keramiken zeigen schon bei  $K_{tip} < K_{IC}$  Rissfortschritte. Dieser Vorgang wird als unterkritisches Risswachstum bezeichnet und ist abhängig von äußeren Bedingungen, wie z.B. Reaktionen zwischen Umgebungsatmosphäre und Material an der Rissspitze.



## 2 Experimentelle Grundlagen: Mikrodiffraktometrie

Röntgenstrahlung wurde 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt, seine Bezeichnung »X-Strahlen« oder engl. »X-Ray« ist auch heute noch in vielen Ländern gebräuchlich. Wenig später, im Jahr 1912, beobachteten Laue, Friedrich und Knipping die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen. Die Versuche zeigten, dass Kristalle sich wie ein dreidimensionales Gitter verhalten, was bis zu diesem Zeitpunkt mangels geeigneter experimenteller Methoden nur vermutet wurde. Man war nun in der Lage die Gitterperioden kristalliner Substanzen zu bestimmen. Nach relativ kurzer Zeit hatte sich die Röntgenbeugung so weit entwickelt, dass man detaillierte Aussagen über die Anordnung der Atome in Kristallen gewinnen konnte. So waren bereits Ende der dreißiger Jahre die Strukturen einiger tausend Kristalle bestimmt [52].

Heute gestattet die Röntgenstrukturanalyse eine rasche und zerstörungsfreie Identifizierung kristalliner Phasen und Phasengemische. Weiterhin können Aussagen über Kristallisationszustand, Teilchengröße, Textur und Eigenspannungen gemacht werden. Die Röntgenbeugung findet somit auch weit außerhalb ihres kristallographischen Ursprungs ihre Anwendung.

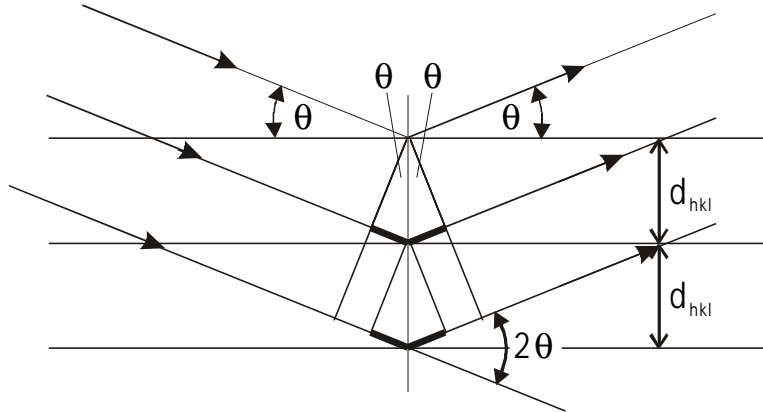
### 2.1 Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter

Die nach BRAGG (1913) benannte Gleichung

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Gl. 2.1})$$

beschreibt die Beugung von Röntgenstrahlen als eine (partielle) Reflexion der Röntgenwellen mit der Wellenlänge  $\lambda$  an Netzebenenscharen (hkl) mit dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ . Der Winkel  $\theta$  wird als Glanzwinkel bezeichnet, der Beugungswinkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl beträgt  $2\theta$ . Konstruktive Interferenz, d.h. also die Erfüllung der Beugungsbedingung, findet nur dann statt, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt (Abb. 2.1).

Abb. 2.1:  
Reflexion einer  
Röntgenwelle an  
einer Netzebenen-  
schar, die fett  
eingezeichneten  
Streckenabschnitte  
entsprechen dem  
Gangunterschied  
 $2d_{hkl}\sin(\vartheta)$



Die Intensität der so entstandenen Reflexe ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Struktur eines Kristalls sowie dem Beugungsexperiment selbst [53]:

$$(Gl. 2.2) \quad I_{hkl} \sim I_0 H P L G A E T |F_{hkl}|^2.$$

$I_0$  ist die von der Röntgenquelle auf die Probe gebrachte Primärintensität.

Die Flächenhäufigkeitszahl  $H$  gibt an, wie viele Netzebenen einer Form  $\{hkl\}$  symmetrieäquivalent sind und damit den gleichen Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  besitzen.

Die gebeugte Strahlung der elektromagnetischen Röntgenwelle ist zu einem gewissen Grad polarisiert, was auf die Streuung der Röntgenstrahlen durch die Elektronen im Kristall zurückzuführen ist. Die Elektronen werden dabei zu Schwingungen und Abstrahlung einer Dipolstrahlung angeregt, deren Intensität senkrecht zur Schwingungsrichtung am größten ist. Dies und die mögliche Verwendung von Primärmonochromatoren wird im Polarisationsfaktor  $P$  berücksichtigt.

Der Lorentzfaktor  $L$  beschreibt den Einfluss von den Drehbewegungen der Kristalle bei den meisten Aufnahmeverfahren, was bei verschiedenen Reflexen zu unterschiedlichen Verweilzeiten in Reflexionsstellung führt. Um diesen Einfluss auf die gemessene Intensität zu eliminieren, werden dabei Strahldivergenz und Linienbreite der Primärstrahlung einbezogen.

Die spezifische Geometrie des jeweiligen Beugungsexperimentes findet sich im Geometriefaktor  $G$  wieder. Hier findet man Korrekturen für die Intensitäts- bzw. Besetzungsdichte der Beugungs- und Orientierungskegel bei Pulveraufnahmen oder für andere polykristalline Proben.

Der Verlust des Primärstrahls an Intensität auf dem Weg durch den Kristall wird mit Hilfe des Absorptionsfaktors  $A$  beschrieben:

$$A = e^{-\mu d} \quad (d = \text{Weglänge}, \mu = \text{linearer Absorptionskoeffizient}) \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Ist die chemische Zusammensetzung und die Dichte  $\rho$  der Probe bekannt, so kann mit Hilfe des Massenschwächungskoeffizienten  $\mu_M$  der beteiligten chemischen Elemente  $\mu = \mu_M \rho$  berechnet werden. Von Interesse ist hier besonders die absorptionsbedingte Eindringtiefe, die im Zusammenhang mit der Messfleckgröße das beleuchtete Volumen definiert.

Der Extinktionsfaktor  $E$ , der schwierig exakt zu fassen ist, spielt im Wesentlichen bei Einkristallaufnahmen eine Rolle [54]. Hier wird der Intensitätsverlust des Primärstrahls durch abgebeugte Intensität beschrieben. Je nachdem, ob ein störungsfreier Kristall oder ein Mosaikkristall vorliegt, spricht man von primärer oder sekundärer Extinktion.

Die thermische Bewegung der Gitterbausteine und deren Einfluss auf die gemessene Intensität spiegelt sich im Temperaturfaktor  $T$  wider.

Die Strukturamplitude  $|F_{hkl}|^2$  beinhaltet den Einfluss der kristallographischen Struktur selbst auf die gemessenen Intensitäten. Sie leitet sich aus dem eigentlichen, komplexen Strukturfaktor  $F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{2\pi i \alpha}$  ab. Dieser enthält sogenannte Atomformfaktoren  $f_j$ , die das Streuvermögen der jeweiligen Atome beschreiben, sowie deren Lage in der Elementarzelle ( $x_j, y_j, z_j$ ):

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i \alpha_j} = \sum_j f_j e^{2\pi i (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

## 2.2 Angewendete röntgenographische Messverfahren

Ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeit zielt auf die quantitative Analyse von Domänenenumklappvorgängen, diese können auch entscheidenden Einfluss auf den Eigenspannungszustand haben. Beide Phänomene, Domänenenumklappvorgänge und Eigenspannungsausbildungen, sind Röntgenbeugungsanalysen zugänglich.

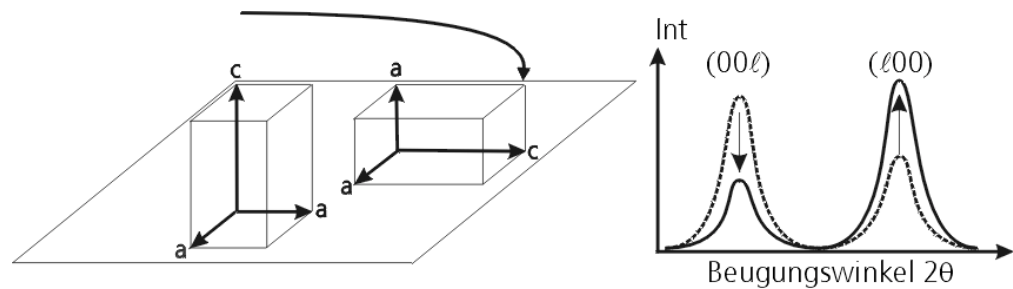
### 2.2.1 Röntgenographische Erfassung von Domänenenumklappvorgängen

Wie Texturänderungen im Allgemeinen äußern sich auch Domänenenumklappvorgänge ferroelektrischer Keramiken in Intensitätsänderungen der betroffenen Röntgenreflexe. Dabei verhalten sich die Volumenanteile entsprechender Orientierungen und die daraus gebeugten Intensitäten zueinander proportional.

Da die Polarisation tetragonaler Ferroelektrika entlang ihrer c-Achse verläuft und nur 90°- (bzw. 180°-) Umklappvorgänge auftreten, eignen sich Reflexe der Netzebenen (00l) und (l00) besonders zur Charakterisierung der Domänenorientierungen. Abb. 2.2 zeigt schematisch den Umklappvorgang einer Elementarzelle aus einer Orientierung mit senkrecht zur Oberfläche ausgerichteter c-Achse in eine oberflächenparallele Anordnung. Im Beugungsdiagramm zeigt sich ein Intensitätsverlust des (00l)-Reflexes während die Intensität von (l00) zunimmt. Die entscheidende Messgröße, die sich daraus ableitet und den Umfang dieser Umklappvorgänge erfasst, ist die Änderung im Intensitätsverhältnis  $I_{(00l)}/I_{(l00)}$ :

$$(Gl. 2.5) \quad \Delta t := \frac{\left( \frac{I_{(00l)}}{I_{(l00)}} \right)_{\text{Last}} - \left( \frac{I_{(00l)}}{I_{(l00)}} \right)_{\text{init}}}{\left( \frac{I_{(00l)}}{I_{(l00)}} \right)_{\text{init}}}$$

Abb. 2.2:  
Umklappvorgang  
einer tetragonalen  
Elementarzelle und  
seine Auswirkung  
auf das Beugungs-  
diagramm



Umklappvorgänge, bei denen sich die c-Achse von einer oberflächenparallelen Orientierung in die andere bewegt, können hier jedoch nicht erfasst werden.

180°-Umklappvorgänge sind nach dem Friedel'schen Gesetz auch nicht erkennbar, da im Normalfall kein Intensitätsunterschied für die »vordere« und »hintere« Seite einer Netzebene existiert. Dies wäre nur in unmittelbarer Nähe von Absorptionskanten mit dem Auftreten anomaler Dispersion der Fall [53] und auch nur bei Einkristallaufnahmen bewertbar.

Für die quantitative Auswertung ist die Separierbarkeit der (00l)- und (l00)-Linien entscheidend. Neben Linienverbreiterungen durch geringe Teilchengröße und Primärstahldivergenz hat das Achsenverhältnis  $c/a$  hier den größten Einfluss. Die meisten Proben zeigten eine starke Überlagerung der (001)- und (100)-Linien, während sich die Reflexe (002) und (200) abhängig vom  $c/a$ -Verhältnis bei einigen Materialien trennen ließen. Die höher indizierte Reflexe (003) und (300) sowie (004) und (400) besaßen aufgrund ihres geringen Strukturfaktors nur sehr geringe Intensitäten und waren zum Teil von anderen Interferenzen überlagert.

### 2.2.2 Eigenspannungsmessungen nach dem » $\sin^2\psi$ -Verfahren«

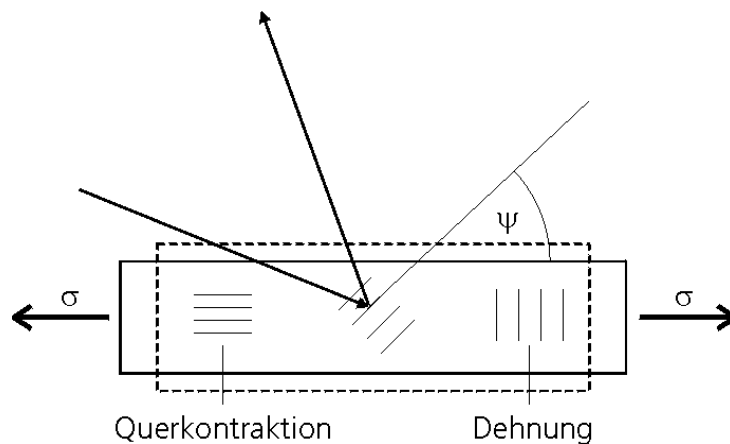
Eigenspannungsmessungen beruhen generell auf Dehnungsmessungen, deren Ergebnisse in Kenntnis der elastischen Materialkonstanten in Spannungen umgerechnet werden. Unter Eigenspannungen versteht man mechanische Spannungen, die in einem Körper auftreten ohne dass äußere Kräfte wirken. Viele Bauteile weisen schon herstellungsbedingt Eigenspannungen auf. Klassisches Beispiel ist das Auftreten von Eigenspannungen im Bereich von Schweißnähten. Eigenspannungen haben zum Teil entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer von mechanisch beanspruchten Komponenten. Je nach Vorzeichen von Eigenspannung und Lastspannung können Eigenspannungen zu einem vorzeitigen Versagen des Bauteils führen oder aber verstärkend wirken.

Abhängig von der Wirkungsreichweite werden Eigenspannungen als Eigenspannungen 1., 2. oder 3. Art bezeichnet [55]. Eigenspannungen 1. Art sind über Werkstoffbereiche mit zumindest mehreren Körnern konstant und befinden sich in einem makroskopischen Gleichgewichtszustand. Diese Art der Eigenspannungen äußert sich in einer Verschiebung der röntgenographischen Linienlage. Eigenspannungen 2. Art sind noch innerhalb einzelner Kristallite homogen und diejenigen der 3. Art nur noch in Bereichen von einigen Atomlagen. Das Auftreten von Eigenspannungen 2. und 3. Art lässt sich durch Verbreiterung von Beugungslinien nachweisen.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden Eigenspannungen der 1. Art, oft auch als »Makrospannungen« bezeichnet, untersucht. Im Folgenden soll das dabei angewandte » $\sin^2\psi$ -Verfahren« erläutert werden. Hierbei wird die für einen Spannungszustand charakteristische Verteilung der Dehnungskomponenten bestimmt. Abb. 2.3 stellt für einen einachsigen Spannungszustand die orientierungsabhängigen Dehnungen dar. Netzebenen, deren Gittervektor parallel zur Zugspannung orientiert ist, zeigen erhöhte Gitterabstände wohingegen senkrecht orientierte einer Querkontraktion unterworfen sind und damit geringere Abstände der Netzebenen aufweisen. Die Orientierung wird mit Hilfe des Kipp-

winkels  $\psi$  beschrieben, der die Neigung der Netzebenen gegenüber der Probenoberfläche bzw. die Verkipfung des Netzebenenvektors gegenüber dem Oberflächenlot angibt. Im vorliegenden Fall finden sich die Reflexe hoher  $\psi$ -Werte also bei verringerten Beugungswinkeln, die Linien von Kristalliten mit kleinen  $\psi$ -Werten bei Beugungswinkeln, die höher sind als im unverspannten Zustand.

Abb. 2.3:  
Einfluss der Orientierung nach  $\psi$  auf die Gitterdehnungen unter Zugspannung. Einfallende und gebeugte Röntgenstrahlung sind durch Pfeile angedeutet



Der Zusammenhang zwischen Gitterdehnungen und -abständen sowie den daraus resultierenden Beugungswinkeln leitet sich aus der partiellen Ableitung der Bragg'schen Gleichung her:

$$(Gl. 2.6) \quad \epsilon_{\psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = -\cot(\theta_0) (\theta_{\psi} - \theta_0).$$

Abb. 2.4 skizziert das Probenkoordinatensystem  $S_i$  und die Laborkoordinaten  $L_i$ , welche durch die Winkel  $\phi$  und  $\psi$  verknüpft sind.  $L_3$  entspricht der Richtung des Gittervektors  $\vec{h}$ , dessen Netzebenenabstand röntgenographisch gemessen wird.

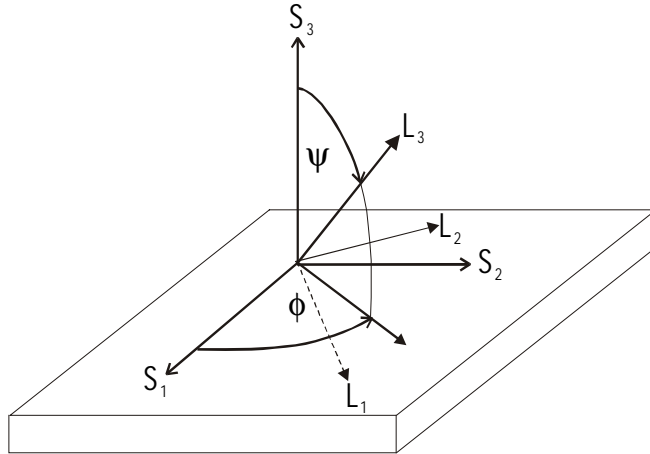


Abb. 2.4:  
Definition des  
Probenkoordinaten-  
systems  $S_i$ , der  
Laborkoordinaten  $L_i$   
und der Winkel  $\phi$   
und  $\psi$ .

Die Dehnung in  $L_3$ -Richtung erhält man aus

$$(\epsilon'_{33})_{\phi,\psi} = \frac{d_{\phi,\psi} - d_0}{d_0} \quad \text{mit } d_0 = \text{spannungsfreier Gitterabstand.} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die Transformation der Koordinaten geschieht mit

$$a_{ik} = \begin{vmatrix} \cos \phi \cos \psi & \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \cos \phi \sin \psi & \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \end{vmatrix}, \quad (\text{Gl. 2.8})$$

so dass die Dehnung  $(\epsilon'_{33})_{\phi,\psi}$  auch in Probenkoordinaten ausgedrückt werden kann:

$$(\epsilon'_{33})_{\phi,\psi} = a_{3k} a_{3l} \epsilon_{kl} \quad (\text{Summieren über } k \text{ und } l \text{ nach »Summenkonvention«}). \quad (\text{Gl. 2.9})$$

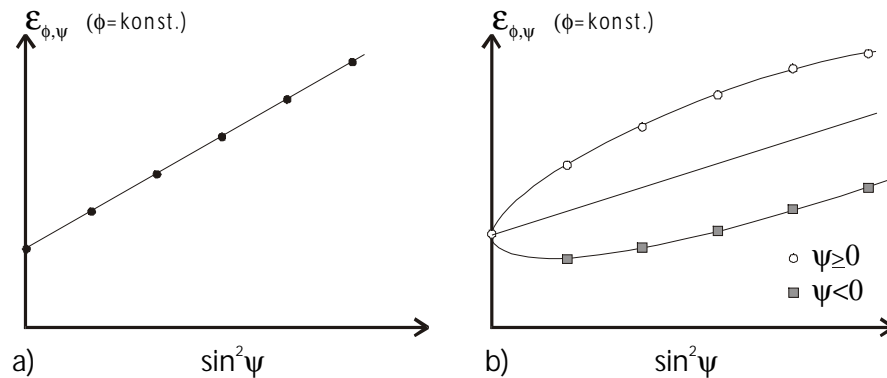
Durch Einsetzen erhält man

$$\begin{aligned} (\epsilon'_{33})_{\phi,\psi} = & \epsilon_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \epsilon_{12} \sin 2\phi \sin^2 \psi \\ & + \epsilon_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \epsilon_{33} \cos^2 \psi \\ & + \epsilon_{13} \cos \phi \sin 2\psi + \epsilon_{23} \sin \phi \sin 2\psi, \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

was auch als die grundlegende Gleichung für die röntgenographische Dehnungsmessung bezeichnet wird [56].

Zur Spannungsermittlung werden meist bei konstantem  $\phi$  die Linienlagen  $2\theta_{\phi,\psi}$  eines Gittertyps (hkl) für verschiedene negative und positive  $\psi$ -Werte bestimmt und die daraus berechneten Dehnungen nach  $\sin^2\psi$  aufgetragen. Abb. 2.5 zeigt die beiden Fälle von Dehnungsverteilungen über  $\sin^2(\psi)$ , die mit der Dehnungsgleichung oben interpretiert werden können.

Abb. 2.5 :  
a) lineare Dehnungsverteilung mit gleichen Dehnungen für negative und positive  $\psi$ -Werte  
b) elliptische Aufspaltung in positiven und negativen » $\psi$ -Ast«



Grund für die Aufspaltung in Abb. 2.5 b ist das Auftreten von Scherdeformationen  $\epsilon_{13}$  oder  $\epsilon_{23}$ , da diese vorzeichenabhängig mit  $\sin(2\psi)$  in die Dehnungsgleichung eingehen. Die übrigen Dehnungskomponenten gehen mit  $\sin^2(\psi)$  bzw.  $\cos^2(\psi)$  vorzeichenunabhängig ein und führen zu einer linearen Verteilung:

$$(Gl. 2.11) \quad (\epsilon_{33})_{\phi,\psi} = (\epsilon_{11} \cos^2\phi + \epsilon_{12} \sin 2\phi + \epsilon_{22} \sin^2\phi) \sin^2\psi + \epsilon_{33} \cos^2\psi$$

Die Umrechnung der Dehnungen in Spannungen geschieht mit dem Hooke'schen Gesetz:

$$(Gl. 2.12) \quad \epsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \delta_{ij} \frac{\nu}{E} \sigma_{kk}, \quad \delta_{ij} = \text{Kronecker-Symbol und}$$

$E = \text{Young'scher oder Elastizitätsmodul und}$   
 $\nu = \text{Poisson-Zahl.}$

Aufgrund der geringen Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung kann man meist von einem oberflächenparallelen Spannungszustand mit  $\sigma_{33} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$  ausgehen. Dafür liefert das Einsetzen von (Gl. 2.12) in (Gl. 2.10)



$$(\varepsilon'_{33})_{\phi,\psi} = \frac{d_{\phi,\psi} - d_0}{d_0} = \quad (\text{Gl. 2.13})$$

$$\begin{aligned} & \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{11} \cos^2\phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2\phi) \sin^2\psi \\ & - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \\ & = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \end{aligned}$$

wobei  $\sigma_{\phi}$  die Spannungskomponente in Messrichtung  $\phi$  ist. Diese kann nun aus der Steigung in Abb. 2.5 a bestimmt werden, während der Ordinatenabschnitt die Hauptspannungssumme ( $\sigma_{11} + \sigma_{22}$ ) enthält.

Da zur röntgenographischen Eigenspannungsanalyse Änderungen in Gitterabständen  $d_{hkl}$  der Kristallite gemessen werden, müssen im Allgemeinen für diese Netzebenen gültige elastische Konstanten verwendet werden, die den Einfluss der elastischen Anisotropie der Kristalle selbst sowie die elastische Kopplung im Gefüge beinhalten. Hiermit wird also der Umstand berücksichtigt, dass die röntgenographisch wirksamen Konstanten  $E$  und  $\nu$  nicht unbedingt makroskopisch ermittelten Elastizitätskonstanten entsprechen.

Man definiert die röntgenographischen Elastizitätskonstanten (REK)

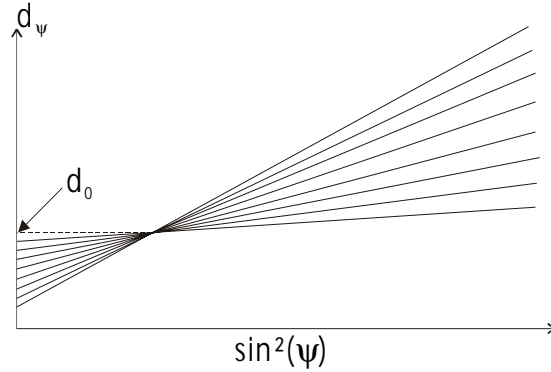
$$s_1^{R\ddot{o}} = -\frac{\nu}{E} \text{ und } \frac{1}{2}s_2^{R\ddot{o}} = \frac{1+\nu}{E}, \text{ so dass} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

$$\frac{d_{\phi,\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1}{2}s_2^{R\ddot{o}} \sigma_{\phi} \sin^2\psi + s_1^{R\ddot{o}} (\sigma_{11} + \sigma_{22}). \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Die experimentelle REK-Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Messung von Gitterabständen  $d_{hkl}$  bei verschiedenen Kippwinkeln  $\psi$  unter jeweils verschiedenen Lastspannungsstufen  $\sigma_L$ . Hierzu kann z.B. eine Vierpunktbiegevorrichtung verwendet werden, die für Beugungsexperimente an der Randfaser zugänglich ist.

Im ersten Schritt wird der spannungsfreie Gitterabstand  $d_0$  bestimmt. Dieser findet sich im Schnittpunkt aller Geraden  $d = f(\sin^2\psi)$  (Abb. 2.6).

Abb. 2.6 :  
Graphische Bestimmung der spannungsfreien Gitterkonstante  $d_0$  aus dem Schnittpunkt der Geraden  $d = f(\sin^2\psi)$  verschiedener Lastspannungen



Die Existenz dieses Schnittpunktes mit festem  $\sin^2(\psi)$ , wo  $d_{\phi,\psi} = d_0$  bzw.  $\epsilon = 0$  gilt, lässt sich aus (Gl. 2.15) ersehen. Unter reiner Lastspannung ist  $\sigma = \sigma_\phi = \sigma_{11}$  und  $\sigma_{22} = 0$ . Die spannungsfreie Komponente  $\sin^2(\psi)$  ist somit nur noch abhängig vom Verhältnis  $1/2s_2 / s_1$  aber unabhängig von  $\sigma$ .

In den beiden anschließenden Schritten werden die REK's selbst mit Regressionsanalysen berechnet:

$$(Gl. 2.16) \quad \frac{1}{2}s_2 = \frac{1}{d_0} \frac{\partial \left( \frac{\partial d_\psi}{\partial \sin^2(\psi)} \right)}{\partial \sigma_L} \quad \text{und} \quad s_1 = \frac{1}{d_0} \frac{\partial d_{\psi=0}}{\partial \sigma_L}.$$

### 2.3 Aufbau des Mikrodiffraktometers

Das verwendete Mikrodiffraktometer (Hersteller bruker-axs, Abb. 2.7) besteht aus den folgenden Hauptkomponenten:

Als Strahlungsquelle dient eine Drehanode (1) mit zwei Strahlenausgängen, die maximale Leistung liegt, abhängig von Anodenmaterial und Fokusgröße, bei 18 kW. Die erzeugte Strahlung tritt über einen nicht fokussierenden Primärmonochromator (verdeckt in Abb. 2.7) in die auswechselbaren Primärstrahlkollimatoren ein. Bei diesen handelte es sich zunächst um Doppel-Lochblenden von 50  $\mu\text{m}$  bis 800  $\mu\text{m}$  Durchmesser (2), die im Laufe der Arbeit durch eine Kapillare mit 0,1 mm Durchmesser ergänzt wurden.

Der Probenstisch (4) auf dem Goniometer (3) lässt eine schrittmotorgesteuerte Probenpositionierung in drei Achsen bei einer Genauigkeit von 5  $\mu\text{m}$  zu. Die Probe kann mit Hilfe des Videomikroskops (6) betrachtet werden. Es besitzt eine bis zu etwa 150-fache Vergrößerung mit Fadenkreuz und Zoomfunktion. Der fokussierte Justagelaser (7) dient der Einstellung der Probenhöhe auf den Fokussierkreis des Diffraktometers.

Der zweidimensionale, ortsempfindliche Flächendetektor »HiStar« (5) hat eine nutzbare Öffnung von 115 mm. Seine Winkelauflösung beträgt 0,02° beim maximalen Detektorabstand von 30 cm, hier kann ein etwa 20° weiter Raumausschnitt erfasst werden. Beim minimalen Detektorabstand von 6 cm können etwa 60° erfasst werden, die Winkelauflösung beträgt hier nur noch 0,09°.

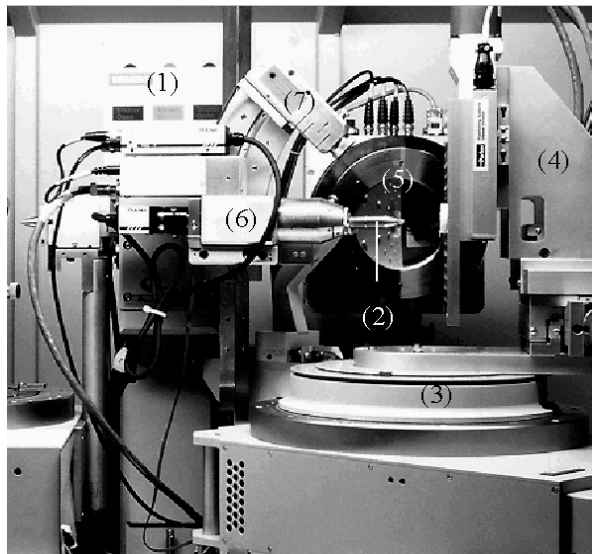
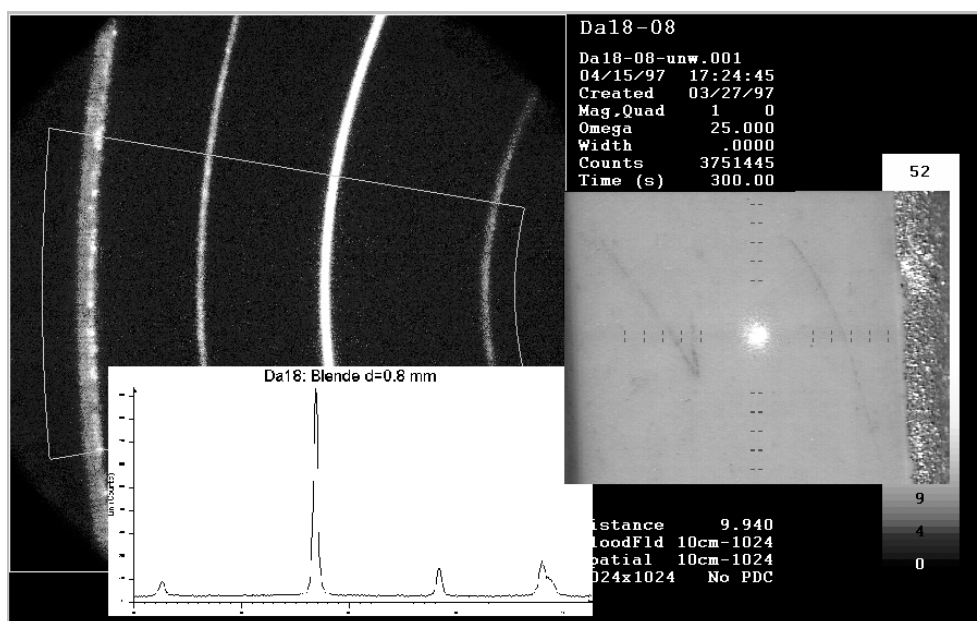


Abb. 2.7: Mikrodiffraktometer mit Drehanode und Flächendetektor.

Alle Positionierungsaufgaben, die Steuerung des Videomikroskops sowie die Datenerfassung werden mittels eines WINDOWS<sup>NT</sup>-Rechners erledigt. Das zugehörige Softwarepaket erlaubt sowohl die optische Darstellung des Videosignals als auch die vom ortsempfindlichen Flächendetektor registrierte Röntgenintensität in Echtzeit. Die zweidimensionalen Röntgenaufnahmen (»frames«) können bei freier Wahl der Integrationsgrenzen in übliche eindimensionale Beugungsdiagramme transformiert und dann weiterbearbeitet werden. Dies ist in Abb. 2.8 illustriert, die eine Zusammenstellung der optischen Information des Videomikroskops, der vom Flächendetektor registrierten gebeugten Intensität in Falschfarbendarstellung, sowie das Ergebnis einer Datenreduktion (Beugungsdiagramm) mit Hilfe der Software zeigt.

Abb. 2.8:  
Darstellung einiger  
wesentlicher  
Funktionen der  
Software des  
Mikrodiffrakto-  
meters (optische  
Information des  
Videomikroskops,  
gebeugte Intensität  
in Falschfarbendar-  
stellung, Datenre-  
duktion zu einem  
Beugungsdi-  
agramm).



Die Beugungsgeometrie ist in Abb. 2.9 skizziert und basiert auf der Bragg-Brentano-Anordnung, bei welcher Netzebenen abgebildet werden, deren Netzebenennormalen  $\vec{h}$  senkrecht zur Probenoberfläche orientiert sind. Die erzeugte Primärstrahlung trifft auf eine polykristalline Probe. Die von Netzebenen gleicher Abstände gebeugte Strahlung breitet sich symmetrisch um den Primärstrahl auf einem Beugungskegel mit dem halben Öffnungswinkel  $2\theta$  aus. Die Beugungsbedingungen sind nur für diejenigen Netzebenen erfüllt, deren Normalenvektoren  $\vec{h}$  auf einem Kegel mit einem halben Öffnungswinkel  $\alpha = 90^\circ + \theta$  liegen. Die Lage der einzelnen Reflexe auf einem Beugungskegel wird mit Hilfe des Winkels  $\chi$  beschrieben. Die Ausschnittsgröße in  $\chi$  ist abhängig vom Beugungswinkel und dem Detektorabstand D.

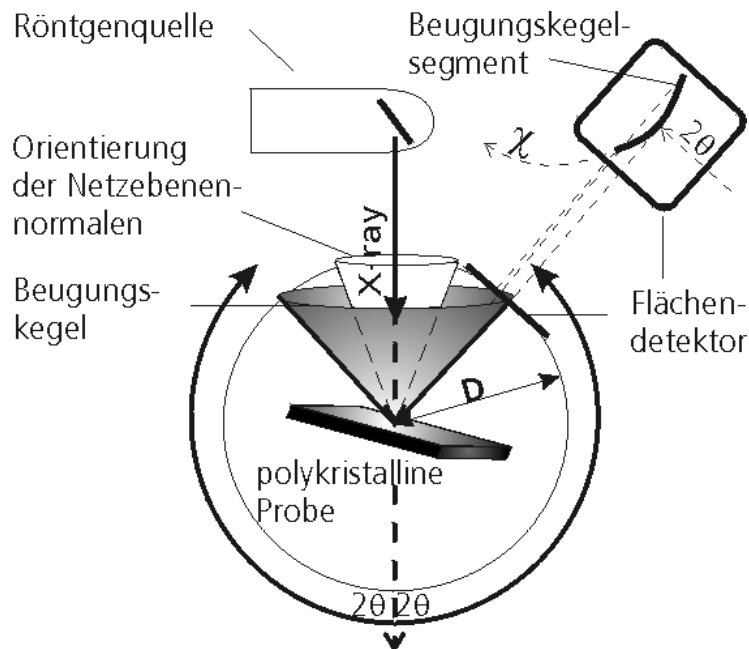


Abb. 2.9:  
Schematische  
Darstellung der  
Beugungsgeometrie  
bei Verwendung des  
ortsempfindlichen  
Flächendetektors in  
Rückstrahlanord-  
nung.  
Die zweite, umge-  
klappte Darstell-  
ung des Flächendetek-  
tors oben rechts  
zeigt die Ansicht  
von der Probenober-  
fläche hin zum  
Detektor

## 2.4 Charakterisierung und Optimierung der apparativen Parameter

Die entscheidenden Größen zur Durchführung von Beugungsexperimenten mit hoher Ortsauflösung sind die Ausdehnung der Messflecken auf der Probenoberfläche und die hierfür verfügbaren Primärstrahlintensitäten, welche wiederum die Messzeiten maßgeblich bestimmen. Wegen der geringen Verbreitung von Mikrodiffraktometern zu Beginn der Arbeit konnte auf keine umfangreichen Erfahrungen im Bezug auf Mess- und Auswerteverfahren zurückgegriffen werden. Deshalb waren zunächst Untersuchungen zu den für dieses Projekt wesentlichen Parametern »Primärstrahlintensität« und »Messfleckgröße« erforderlich. Einführende Beugungsanalysen an ferroelektrischen Proben dienten der Materialauswahl besonders im Hinblick auf die hierbei erzielbare Ortsauflösung.

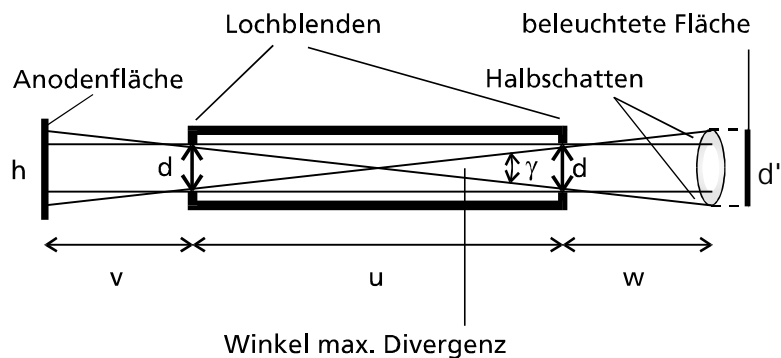
### 2.4.1 Messfleckgrößen

Die Untersuchungen zur apparativ erreichbaren Ortsauflösung wurden mit Hilfe von Beugungsexperimenten an Proben definierter Größe durchgeführt. Die Probe wurde hierbei schrittweise unter dem Primärstrahl hindurch bewegt und jeweils ein Beugungsbild aufgenommen. Der Durchmesser ergibt sich aus der Differenz der Probenbreite und der Strecke, bei der noch eine Beugungslinie detektierbar ist. Abb. 2.11 zeigt die gemessenen Durchmesser der Messflecken als Funktion des Blendendurchmessers bei senkrechter Einstrahlung auf die Probe. Zum Vergleich sind die aus der Divergenz berechneten Durchmesser der Messflecken eingetragen. Eine Berechnung der zu erwartenden beleuchteten Fläche als Funktion der Kollimatorgeometrie und des Abstandes zwischen Kollimator und Probe kann gemäß (Gl. 2.17) erfolgen, die Bezeichnung der eingehenden Größen ist in Abb. 2.10 gegeben. Die Ergebnisse der Berechnung der beleuchteten Flächen für die verschiedenen Kollimatordurchmesser sind in Abb. 2.11 ebenfalls eingetragen.

$$(Gl. 2.17) \quad d' = 2 \left( \frac{u}{2} + w \right) \cdot \tan(\gamma)$$

mit  $\gamma = 2 \arctan\left(\frac{d}{u}\right)$  und für  $h > d$ .

Abb. 2.10:  
Geometrie von  
Lochblenden und  
Primärstrahldivergenz



Für kleine Blendendurchmesser findet man eine weitgehende Übereinstimmung für die gemessenen und die berechneten Durchmesser, bei größeren Blenden (0,5 und 0,8 mm) liegen die gemessenen Werte deutlich günstiger als die berechneten. Hier trifft die der Divergenzberechnung zugrunde liegende Annahme, dass die beleuchtete Anodenfläche größer sei als die Blendendurchmesser,

nicht mehr zu (Fokusgröße 0,3 mm x 3 mm). Denkbar ist aber auch eine Beschneidung des divergenten Strahls durch die Streustrahlblenden.

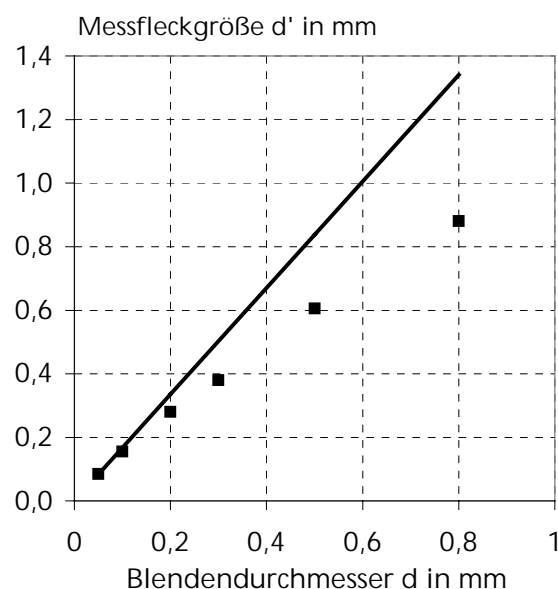


Abb. 2.11:  
Gemessene (■) und berechnete (-) Durchmesser der Messflecken als Funktion des Blendendurchmessers bei senkrechter Einstrahlung auf die Probe

Es bleibt festzuhalten, dass die Messfleckgrößen für kleine Blendendurchmesser die Erwartungen erfüllen und beleuchtete Flächen von  $< 100 \mu\text{m}$  Durchmesser möglich sind.

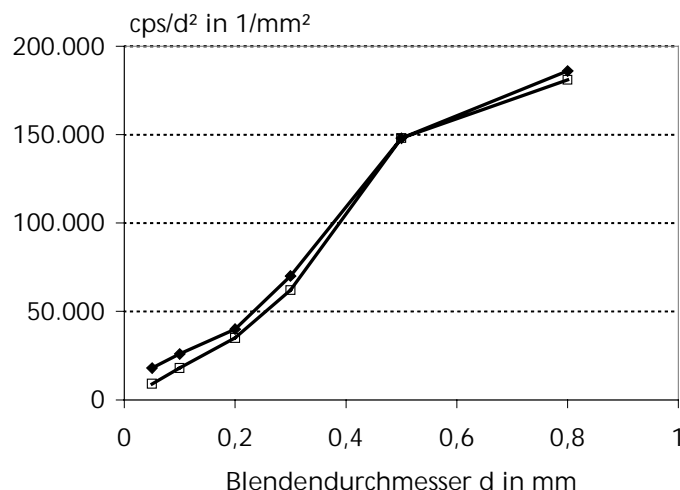
## 2.4.2 Primärintensität

Die für die Primärstrahlintensität dominierenden Komponenten des Mikrodiffraktometers sind zunächst die Fokusgröße der Anode und die Größe der Primärkollimatoren. Mit abnehmender Fokusgröße nimmt die insgesamt abgestrahlte Röntgenintensität ab, die Brillanz (Intensität pro Flächeneinheit) jedoch zu. Kleine Blendendurchmesser, die zur Einstellung kleiner beleuchteter Flächen erforderlich sind, führen aber nicht mehr die Strahlung der gesamten aktiven Anodenfläche der zu untersuchenden Probe zu. Unter Umständen ist daher die Verwendung kleinerer Fokusdimensionen mit geringerer Gesamtleistung aber höherer Brillanz sinnvoll.

Die Untersuchungen zur Primärstrahlintensität wurden bei konstanter Fokusgröße von 0,3 mm x 3 mm durchgeführt, die entsprechend der angesproche-

nen Gesichtspunkte einen guten Kompromiss zwischen genutzter Anodenfläche, Brillanz und vorhandenen Kollimatordurchmessern von 50 bis 800  $\mu\text{m}$  versprach. Untersucht wurden die integrale Intensität im Primärstrahl als Funktion des Kollimatordurchmessers. In Abb. 2.12 ist dazu die auf den Blendenquerschnitt normierte Primärstrahlintensität als Funktion des Kollimatordurchmessers aufgetragen. Sie wurde mit Hilfe eines im Primärstrahl platzierten Szintillationszählers ermittelt, dabei wurden Totzeiteffekte durch die Verwendung von Absorberfolien ausgeschlossen. Legt man eine über den Primärstrahldurchmesser konstante Intensität und eine ausreichende Fokusgröße zu Grunde, so ist bei Normierung auf den Kollimatordurchmesser eine vom Kollimatordurchmesser unabhängige Primärstrahlintensität zu erwarten. Es zeigt sich jedoch ein starker Abfall der normierten Intensitäten hin zu kleinen Blendendurchmessern.

Abb. 2.12:  
Auf den Blendenquerschnitt normierte Primärintensitäten als Funktion des Blendendurchmessers,  
Cr-Strahlung ( $\square$ ),  
Cu-Strahlung ( $\bullet$ )



Der überproportionale Intensitätsverlust bei kleinen Blendendurchmessern kann nur dem veränderten Verhältnis von divergentem Strahl zu Kernstrahl zugeschrieben werden, während die Änderung im Kurvenverlauf bei der Blende 0,8 mm darauf beruht, dass auch hier die Annahme, die Fokusdimensionen seien größer als der Blendendurchmesser, nicht mehr zutrifft.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die Primärstrahlintensitäten bei kleinen Blenden mit den hier verwendeten Lochblendenkollimatoren unbefriedigend sind, besonders im Hinblick auf den hohen technischen Aufwand der Drehanode als Röntgenquelle.

Eine signifikante Verbesserung der Primärstrahlintensitäten bei kleinen Blenden wird durch die Verwendung sogenannten Kapillarkollimatoren möglich. Kapillarkollimatoren nutzen die Totalreflexion divergenter Strahlenanteile, um möglichst große Anteile dieser Strahlung von der Quelle zur Probe zu führen und



nicht, wie bei den Lochblendenkollimatoren, auszublenden und damit zu vernichten (Abb. 2.13). Der kritische Winkel  $\gamma_c$ , der noch eine Totalreflexion zulässt, ist abhängig von der Wellenlänge der Strahlung  $\lambda$  und dem Material der Kapillare [57]:

$$\gamma_c = 2,32 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{Z\rho}{A}} \cdot \lambda \quad \text{mit} \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Z Ordnungszahl,  $\rho$  Dichte und A relative Atommasse des Kapillarenmaterials.

Theoretische Berechnungen [58] gehen dabei von einem Faktor 5-10 als Intensitätsgewinn aus.

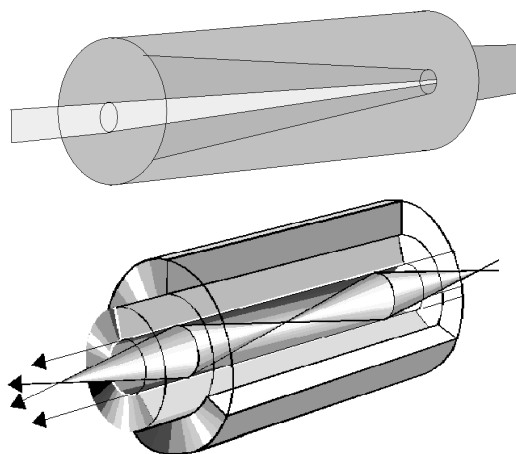


Abb. 2.13:  
Unterschiedliche  
Konzepte der  
Primärstrahlung:  
Oben: Lochblenden-  
Prinzip mit Ausblen-  
dung divergenter  
Strahlenteile

Unten:  
Kapillar-Prinzip  
Totalreflexion  
divergenter Strahl-  
anteile

Um einen Einblick in die Steigerung der Primärintensität mit Hilfe der Kapillartechnik zu bekommen, wurden zunächst Untersuchungen an weniger kritisch zu justierenden Kollimatoren größerer Blendendurchmesser angestellt. Dabei wurden Kapillarleiter verschiedener Länge mit Lochblendenkollimatoren unterschiedlicher Bauart verglichen, alle Kollimatoren hatten einen nominalen Blendendurchmesser von 0,5 mm:

- »axs-d0.5« und »Huber135« sind Lochblendenkollimatoren von etwa 135 mm Länge, letzterer besitzt jedoch eine Eintrittsblende von 1 mm anstatt 0,5 mm
- »FOX 210 mm« und »FOX 135 mm« sind Monoglaskapillaren entsprechender Länge. FOX 210 wurde in vorderer Einbauposition (V), d.h. gleiche Höhe der Eintrittsöffnung wie die Lochblendenkollimatoren, sowie in einer optimalen, hinteren Position (H), möglichst nahe am Monochromatorausgang vermessen.

Tab. 2.1 zeigt die integralen Intensitäten und die Maximalintensitäten im zentralen Pixel des Flächendetektors sowie die Halbwertsbreiten für die untersuchten Kollimatoren. Da die Primärintensitäten bei diesen relativ großen Blendendurchmessern sehr hoch sind, musste ein Absorber zum Schutz des Flächendetektors zwischen dem Primärmonochromator und den Kollimatoren eingesetzt werden, dessen Einfluss (z.B. Beugungserscheinungen) insbesondere auf die Halbwertsbreite allerdings nicht genau bekannt ist. Auf absolute Messungen der Meßfleckgröße wurde deshalb hier verzichtet, zumal die Kapillaren auch nur für einen sehr kurzen Zeitraum leihweise zur Verfügung standen.

Als Ergebnis ist für eine optimale Länge (210 mm) und Einbauposition (H) mit dem Kapillarleiter eine etwa 7-fache Primärstrahlintensität gegenüber dem bisher verwendeten Kollimator »axs-d0.5« zu beobachten. Der Vergleich der Halbwertsbreiten zeigt, dass der Intensitätsgewinn hier nicht auf Kosten der lateralen Auflösung geht. Hier findet man für die Kapillare FOX210 in hinterer Einbauposition die geringsten und damit auch die günstigsten Werte.

Tab. 2.1:  
Integrale Intensitäten, Maximalintensitäten und Halbwertsbreiten des Primärstrahls verschiedener Kollimatoren mit Blendendurchmesser 0,5 mm (CuK $\alpha$ -Strahlung)

Kollimatortyp Blende 0,5 mm (nominal)	Integrale Intensität in counts	Maximum der Intensität in counts	Halbwertsbreite a. d. Detektor- fläche in mm
axs	95.300	3.470	0,90
Huber	230.300	10.650	0,85
FOX 135	229.600	12.390	0,75
FOX 210 (V)	314.800	29.410	0,66
FOX 210 (H)	677.400	70.360	0,65

Da die Primärintensitäten bei den vorhandenen kleinen Lochblendenkollimatoren unbefriedigend sind, wurde eine Glaskapillare mit 0,1 mm Durchmesser und einer Länge von 210 mm angeschafft. Tab. 2.2 zeigt den Vergleich zwischen der Glaskapillare und dem Lochblendenkollimator mit entsprechendem Nominaldurchmesser. Hier findet man zwar einen leicht vergrößerten Primärstrahlfleck aus den Beugungsexperimenten, die Primärintensitäten weisen jedoch eine Steigerung auf, die mit einem Faktor von etwa 15 bis 42 (je nach Mess- und Auswerteverfahren) deutlich über den theoretischen Werten liegen. Hierbei dürfte der Faktor 15 aus dem Beugungsexperiment für die Praxis am maßgeblichsten sein. Der Grund für die Überschreitung der theoretisch möglichen Intensitätsgewinne liegt sicherlich in dem Aufbau des Lochblendenkollimators und der Verwendung des Primärmonochromators, so dass die Primärintensität der Lochblenden deutlich geringer ausfällt, als es rein geometrisch möglich wäre.

	Integrale Intensität in counts	Maximum der Intensität in counts	Intensität W- (110)-Linie, integral in cps	Ø-Primärstrahl aus Beugungs- experiment
FOX 210 d0.1	287.000	4.310	$26,3 \pm 0,12$	$170 \pm 10 \mu\text{m}$
axs d0.1	6.777	176	$1,667 \pm 0,007$	$155 \pm 15 \mu\text{m}$
Faktor	42,4	24,5	15,6	1,1

Tab. 2.2:  
Vergleich der  
Intensitäten und  
Messfleckdurch-  
messer von  
Kapillarleiter und  
Lochblendenkolli-  
mator, Nominal -  
Ø 0,1 mm

Damit ist das Problem der geringen Primärintensitäten bei kleinen Messfleckgrößen durch die Verwendung von Kapillarleitern für die hier durchzuführenden Messungen erfolgreich gelöst worden.

## 2.5 Materialspezifische Begrenzung der Ortsauflösung

Der sogenannte „Grobkorneffekt“ stellt neben der apparativen Begrenzung der lateralen Ortsauflösung eine materialbedingte Begrenzung dar. Dabei werden nicht mehr ausreichend viele Kristallite beleuchtet, so dass sich ein idealer, geschlossener Beugungskegel mit homogener Intensitätsverteilung in Einzelreflexe von zufällig günstig orientierten Körnchen bzw. Domänen auflöst. Die Beugungsinformation aus diesen noch verbliebenen, kohärent streuenden Domänen kann dann nicht mehr als makroskopisch relevant gelten. Prinzipiell können Einzelkornmessungen durchgeführt werden, diese sind jedoch extrem zeitaufwendig und ergeben statistisch wenig gesicherte Aussagen.

Die Anzahl der beleuchteten Domänen wird durch das vom Röntgenstrahl erfasste Volumen der Probe bestimmt. Dieses setzt sich aus der Strahlgeometrie (Blendendurchmesser und Kippwinkel der Probe) und der absorptionsbedingten Eindringtiefe zusammen. Die Eindringtiefen  $\tau_e$ , bei der die Strahlungsintensität auf  $1/e$  abgeschwächt ist, sind in Tab. 2.3 für die Reflexe (002) und (200) zusammengestellt, da diese Reflexe bei den Untersuchungen zur Vorzugsorientierung verwendet werden.

Tab. 2.3:  
Eindringtiefen  $\tau_e$  von  
CuK $\alpha$ - und CrK $\alpha$ -  
Strahlung bei  
Bestimmung der  
Domänenorientie-  
rung in PZT und  
BaTiO<sub>3</sub>

Material	Strahlung	Mittl. Beugungswinkel (002)-(200)-Reflexe	Eindringtiefe $\tau_e$ in $\mu\text{m}$
Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	CuK $\alpha$	44°	1,27
Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	CrK $\alpha$	68°	0,74
BaTiO <sub>3</sub>	CuK $\alpha$	45°	1,33
BaTiO <sub>3</sub>	CrK $\alpha$	70°	1,20

Der Vergleich der Eindringtiefen zeigt, dass die Verwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung die absorptionsbedingte Eindringtiefe vergrößert und sich damit positiv auf die erzielbare laterale Auflösung auswirkt.

Aus ersten qualitativen Untersuchungen durch Betrachtungen der Beugungskegelsegmente geht hervor, dass höchste Ortsauflösungen mit Kollimatoren von 0,1 mm Durchmesser nur bei feinkörnigen Materialien mit Korngrößen im Bereich von etwa 1-2  $\mu\text{m}$  zu erreichen sind. Weiterhin zeigt sich, dass die Kornstatistik durch eine geringfügige Drehbewegung der Proben ( $\omega$ -scan) während der Aufnahme deutlich verbessert werden kann (Abb. 2.14).

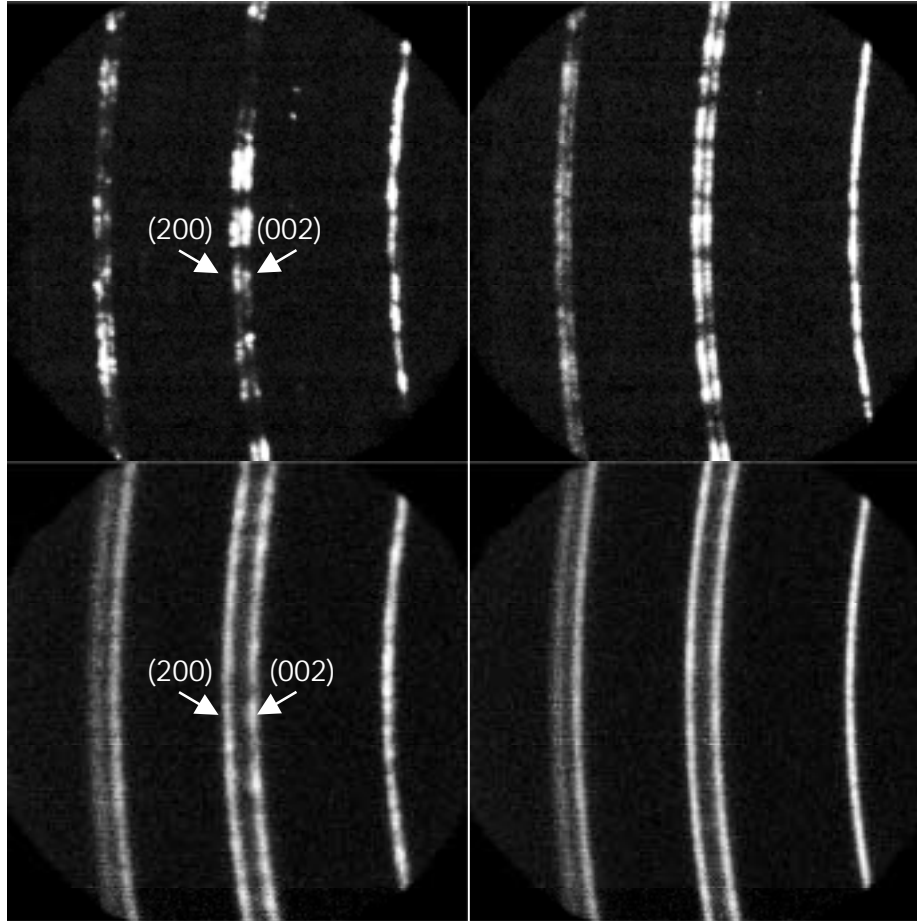


Abb. 2.14:

Oben:  
Beugungskegelseg-  
mente von grobkör-  
nigem BaTiO<sub>3</sub>  
(25 μm), Blende  
0,8 mm,  
linke Aufnahme  
ohne Scan-  
Bewegung, rechts  
mit 4°-scan in  $\omega$ .

Unten:  
Beugungskegelseg-  
mente von feinkör-  
nigem PZT (1-2 μm)  
Linke Aufnahme  
mit Blende 0,1 mm  
und 4°-scan in  $\omega$ ,  
rechte Aufnahme  
Blende 0,3 mm und  
4°-scan in  $\omega$ .

Da die Vorzugsorientierungen der Domänen aus dem Intensitätsverhältnis der (002)- und (200)-Reflexe ermittelt werden, soll eben diese Größe zur Beurteilung der erreichbaren Ortsauflösung herangezogen werden. Für die quantitative Ermittlung der materialspezifisch erreichbaren Ortsauflösung wird dazu ein Raster von Messpunkten auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe gelegt und von allen Messpunkten Beugungsbilder mit verschiedenen Blendendurchmessern und  $\omega$ -Drehwinkeln aufgenommen. Die gemittelten Intensitäten aus den Beugungsbildern mit großen Blendendurchmessern liefern zunächst den erforderlichen internen Standard der Probe zum Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$ . Der Vergleich dieses Standards mit den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Messpunkte bei verschiedenen Messfleckgrößen ermöglicht dann die Beurteilung der erreichbaren Ortsauflösung. Die Anwendung einer zunächst willkürlich festgelegten Toleranz von 10 % gegenüber dem internen Standard und die daraus erhaltenen Ergebnisse bestätigen die qualitativen Eindrücke aus den Betrachtungen der Beugungskegelsegmente.

Die mit 25  $\mu\text{m}$  verhältnismäßig grobkörnige  $\text{BaTiO}_3$ -Probe aus Abb. 2.15 zeigt schon bei großen Blendendurchmessern eine stark zunehmende Streuung der Messwerte mit sinkenden Blendendurchmessern und verringerten Drehwinkeln, was allenfalls einen Blendendurchmesser von 0,8 mm erlaubt. Untersuchungen mit hohen Ortsauflösungen sind für diese Korngrößen also nicht möglich.

Abb. 2.15:  
 $\text{BaTiO}_3$ , Intensitäts-  
verhältnisse aus 15  
Messpunkten bei  
verschiedenen  
Blendendurchmes-  
sern mit Angabe der  
 $\omega$ -Drehwinkel

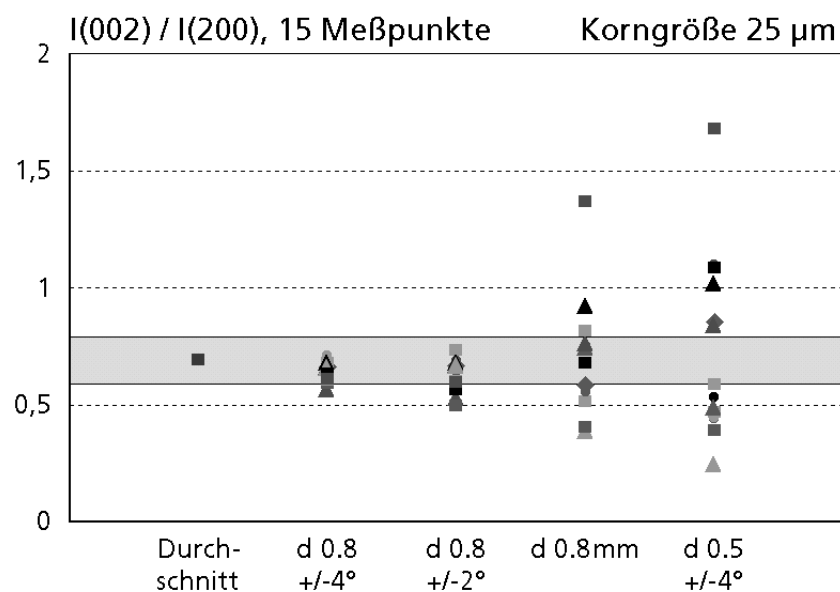


Abb. 2.16 zeigt die Verhältnisse einer feinkörnigen Probe, bei der auch für kleinste Blendendurchmesser von 0,1 mm die überwiegende Mehrheit aller Messpunkte noch innerhalb eines 10 %-Intervalls um den internen Standard liegen. Die Verwendung dieser kleinen Blende ist also auf jeden Fall noch möglich.

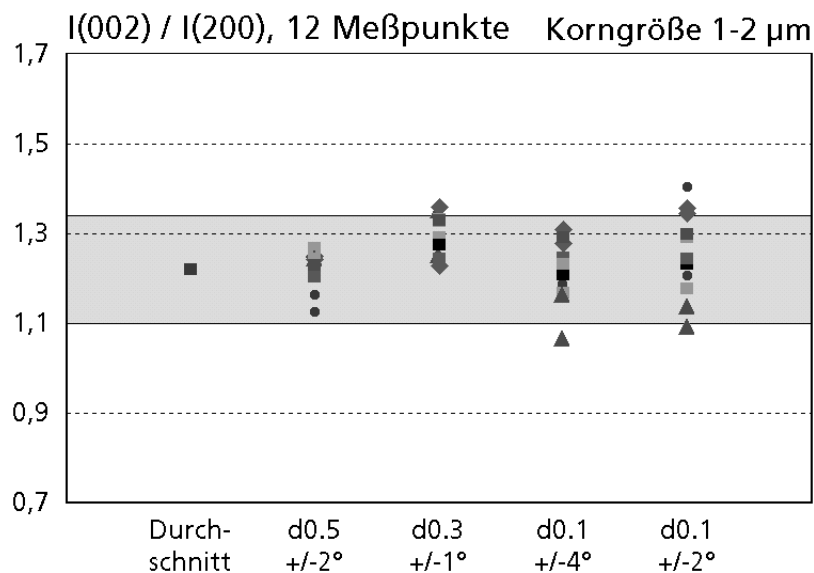


Abb. 2.16:  
Weich-PZT 53/47:  
Intensitätsverhältnis-  
se aus 12 Mess-  
punkten bei  
verschiedenen  
Blendendurchmes-  
sern mit Angabe der  
Drehwinkel

In Abb. 2.17 finden sich die Werte einer Weich-PZT-Probe PIC 151, bei der zunächst Messungen der Vorzugsorientierungen mit einer Blende von 0,3 mm und einem Drehwinkel von  $\pm 4^\circ$  an der Grenze der Auflösung liegen.

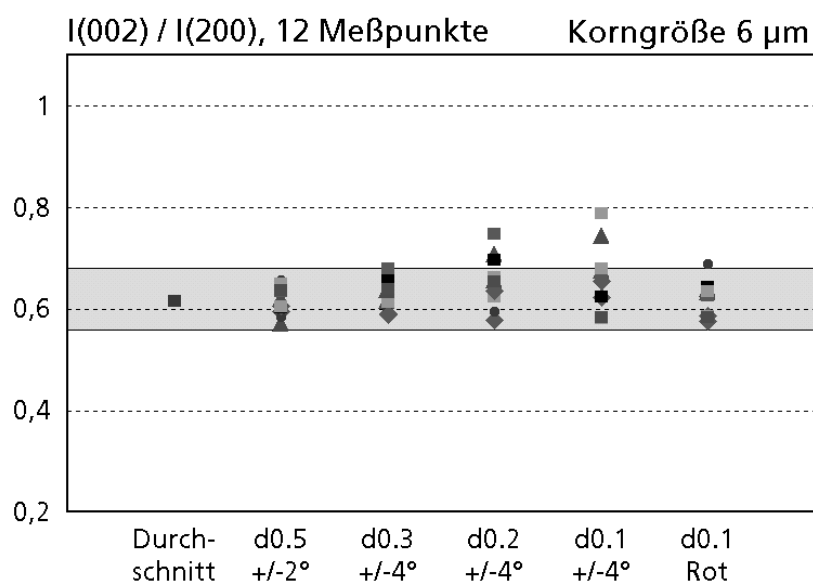


Abb. 2.17:  
PIC 151, Weich-PZT,  
tetragonale Seite  
der morphotropen  
Phasengrenze,  
Intensitätsverhältnis-  
se aus 12 Mess-  
punkten bei  
verschiedenen  
Blendendurchmes-  
sern mit Angabe der  
 $\omega$ -Drehwinkel sowie  
einer Messserie mit  
 $180^\circ$ - $\phi$ -Rotation um  
die Probenormale

Eine weitere Möglichkeit die Kornstatistik zu verbessern, wurde im Laufe der Arbeit durch die Integration einer  $\phi$ -Rotation in das Goniometer realisiert, die Rotationsachse steht dabei senkrecht zur Probenoberfläche. In Verbindung mit dem Flächendetektor können durch eine  $180^\circ$ -Rotation um diese Achse alle

Netzebenen zur Abbildung gebracht werden, deren Normale sich innerhalb einer Kegelöffnung senkrecht zur Probenoberfläche befindet. Die Weite dieses Kegels wird dabei nur noch durch die Integrationsgrenzen auf dem Beugungskegelsegment bestimmt. Abb. 2.17 bestätigt, dass durch die Rotation die Verwendung einer kleineren Blende von 0,1 mm Durchmesser möglich ist. Unter Berücksichtigung der Beugungsgeometrie mit dem Beugungswinkel  $2\theta \approx 45^\circ$  und  $\omega \approx 22,5^\circ$  ergibt sich unter  $180^\circ$ -Rotation somit ein kreisrunder Messfleck von etwa 0,28 mm Durchmesser, wohin gegen die Blende 0,3 mm bei einem  $\omega$ -scan von  $\pm 4^\circ$  bei vergleichbarer Kornstatistik einen relativ großen elliptischen Messfleck mit den Halbachsenlängen von etwa 0,33 bzw. 0,75 mm erzeugt. Bei den Eigenspannungsmessungen entfällt die Rotationsmöglichkeit, aufgrund der Linienlage des verwendeten Reflexes (422) bei etwa  $137,5^\circ$  und der kleinsten möglichen Blende von 0,3 mm ergibt sich ein Messfleck mit den Halbachsenlängen 0,33 und 0,36 mm.

Alle kornstatistikerhöhenden Drehbewegungen sind hier zwangsläufig mit einem Verlust an Orientierungsinformation verbunden. Bei allen dargestellten Aufnahmen wurden die Integrationsgrenzen so gewählt, dass die maximale Neigung der abgebildeten und integrierten Reflexe und damit auch die Unsicherheit in der Orientierung  $10^\circ$  gegenüber der Probennormalen betragen.

## 2.6 Materialauswahl

Die Korngröße stellt das Hauptkriterium bei röntgenographischen Messungen mit hoher Ortsauflösung dar. Um eine möglichst hohe Ortsauflösung zu erreichen, sollten die Proben eine möglichst geringe Korngröße besitzen. Dem steht entgegen, dass bei feinkörnigen Proben nur vergleichbar geringe Effekte hinsichtlich ihres R-Kurvenverhaltens erwartet werden können, da die mechanische Koerzitivspannung relativ hoch ist, die Umklappvorgänge damit gering ausfallen und die Prozesszone eine entsprechend geringe laterale Ausdehnung besitzt. Aus diesem Grund sollte für die Untersuchungen auch elektrisch weiches Material verwendet werden.

Ein weiteres wichtiges Kriterium betrifft die Metrik der Elementarzelle, sie sollte möglichst weit von kubischen Parametern abweichen, um gesicherte quantitative Messungen der Domänenorientierungen zu ermöglichen. Einige der zur Verfügung gestellten Proben waren zwar feinkörnig genug, um eine hohe Ortsauflösung zu erreichen, die quasi-kubischen Abmessungen erlaubten jedoch keine Trennung der für die Orientierung wichtigen Beugungslinien, was besonders bei  $\text{BaTiO}_3$  auftrat. Je nach Halbwertsbreite der Reflexe sollte ein Verhältnis der Gitterachsen  $c/a > 1,01$  vorliegen.



Ähnliche Probleme bereiteten auch die wenigen rhomboedrischen Proben, die zur Verfügung standen. Mit einem Rhomboederwinkel von  $\alpha > 89,8^\circ$  konnten hier keine quantitativen Ergebnisse zur Vorzugsorientierung erzielt werden.

Für die Bewertung der experimentellen Ergebnisse ist es weiterhin notwendig, dass alle Proben gleiche Eigenschaften hinsichtlich Zusammensetzung und Gefüge aufweisen. Dies bedeutet, dass alle Proben möglichst aus derselben Sintercharge stammen sollen.

Die Wahl fiel auf ein kommerziell erhältliches und damit in ausreichenden Mengen zu beschaffendes Weich-PZT »PIC 151« (PI Ceramic, Lederhose / Thüringen), welches der tetragonalen Seite der morphotropen Phasengrenze entspringt. Das Achsenverhältnis von  $c/a \approx 1,015$  ist ausreichend hoch, um Domänenenumklappvorgänge quantitativ zu analysieren. Die Korngröße liegt bei  $6\ \mu\text{m}$ , was einen geeigneten Kompromiss bezüglich erreichbarer Ortsauflösung einerseits und Domänenenumklappprozessen und Prozesszonenausdehnung andererseits verspricht. Als Dotierstoffe fanden sich bei diesem Material Sb- und Ni-Kationen.

---

### 3 Voruntersuchungen an PIC 151

Nach der Festlegung auf das zu untersuchende Material PIC 151 und der Ermittlung der maximal erreichbaren Ortsauflösung mussten den Beugungsexperimenten mit hoher Ortsauflösung im Bereich von Rissen einleitende Untersuchungen vorangestellt werden. Diese sollten klären, ob die Effekte hinsichtlich der röntgenographischen Charakterisierung genügend ausgeprägt und quantifizierbar sind, sowie weitere notwendige Werkstoffdaten liefern.

#### 3.1 Phasenbestand und Metrik

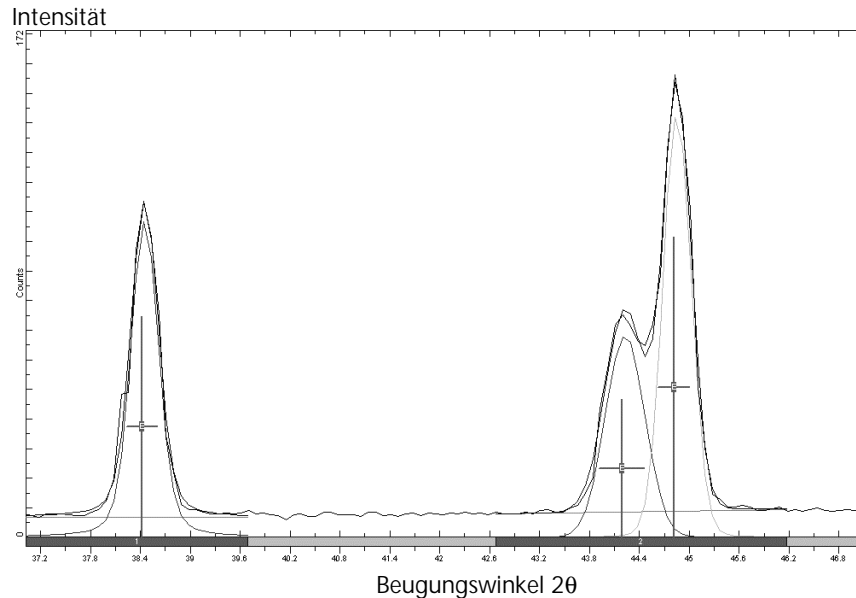
Die Linienlagenbestimmung des Materials dienten der Ermittlung der Elementarzellenmetrik und damit der Tetragonalität. Für das Material PIC 151 ergab sich folgende tetragonale Elementarzelle:

$c = 4,1048 \pm 0,0014 \text{ \AA}$ ,  $a_1 = a_2 = 4,0427 \pm 0,0017 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  und  $c/a = 1,0154 \pm 0,0005$  bzw. die Tetragonalität  $(c-a)/a = 1,54 \cdot 10^{-2}$ .

Somit beläuft sich die lokale Dehnung einer Elementarzelle beim  $90^\circ$ -Umklappvorgang von einer Orientierung senkrecht zur angreifenden Zugspannung in eine parallele Ausrichtung auf etwas mehr als 1,5 %.

Abb. 3.1 zeigt einen typischen Ausschnitt eines Beugungsdiagramms von PIC 151. Während der (111)-Reflex keine Aufspaltung zeigt, lassen sich die (002)- und (200)-Linien voneinander separieren. Somit besitzt das Material tetragonalen Charakter, während sich ein deutlicher rhomboedrischer Phasenanteil mit einer Aufspaltung in (111) nicht nachweisen lässt.

Abb. 3.1:  
Ausschnitt aus  
Beugungsdiagramm  
mit (111)-Reflex  
links sowie (002)-  
und (200)-Reflexen  
rechts



### 3.2 Domänenumklappprozesse unter elektrischen Feldern: Schmetterlingskurven

Da im Laufe der Arbeit sowohl ungepolte als auch gepolte Proben untersucht werden sollten, ist auch die quantitative Charakterisierung von Domänenumklappvorgängen unter dem Einfluss elektrischer Felder notwendig. Abb. 3.2 zeigt das Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$  als Funktion des angelegten elektrischen Feldes bei der Messung auf der Elektrodenfläche einer Scheibe von 1 mm Dicke und 10 mm Durchmesser. Als Elektrodenmaterial wurde hier Graphit verwendet, da die Reflexe der sonst üblichen Silberelektroden mit den Linien von PZT koinzidieren und die gegenüber dem Graphit höhere Absorption ein Durchstrahlen der Elektrode erschweren. Da das Domänenumklappen den größten Teil der Dehnungen unter elektrischem Feld verursacht, erhält man schmetterlingsförmige Kurven, wie sie von feldabhängigen Dehnungsmessungen bekannt sind. Die Koerzitivfeldstärke, die aus den Messungen hervorgeht, liegt bei etwa 7 kV/cm und belegt damit den elektrisch weichen Charakter des Materials PIC 151. Haltezeiten von mehreren Stunden bei maximalen elektrischen Feldbeträgen ( $\pm 15$  kV/cm) zeigen noch ein leichtes Kriechen in der Domänenausrichtung. Während der erste Zyklus noch ein asymmetrisches Verhalten mit insgesamt etwas stärkeren Umklappvorgängen aufweist, zeigt die Schmetterlingskurve bei einer wiederholten Messung nach 50 Zyklen in dieser Hinsicht keine Auffälligkeiten.

Es bleibt festzuhalten, dass die Intensitätsänderungen infolge von Umklappvorgängen hier recht deutlich ausfallen. Das erhöhte Eingangsintensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)} \approx 1,3$  liegt über dem texturfreien Wert von etwa 0,5 und deutet auf Bearbeitungsspuren durch die Entfernung der Silberelektrode.

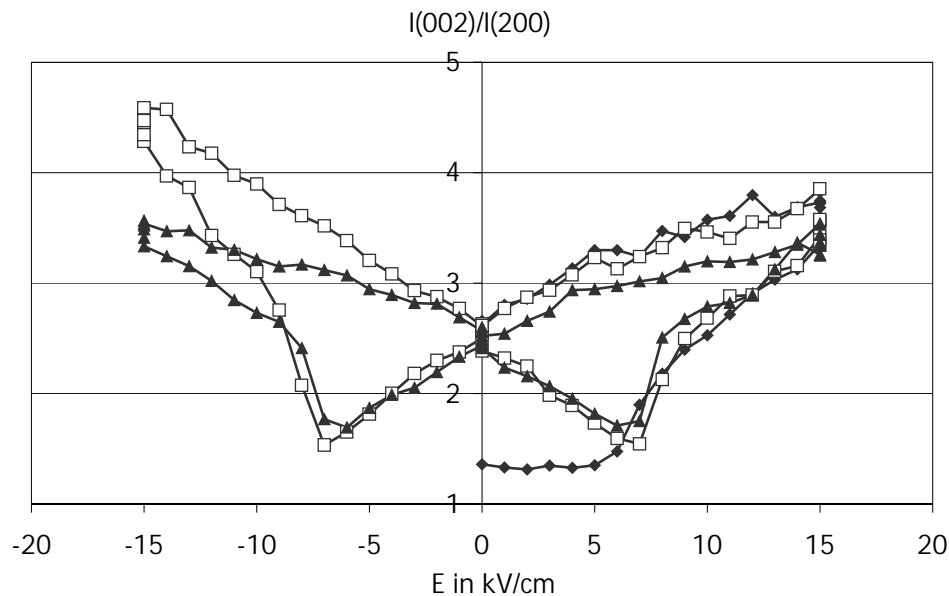


Abb. 3.2:  
Schmetterlingskurve  
von der Elektroden-  
fläche mit Neukurve  
(◆), 1. Zyklus (□) und  
50. Zyklus (▲)

Bei den späteren Probenvorbereitungen der Biegebalken wurde festgestellt, dass das erreichbare remanente Intensitätsverhältnis  $I_{(002)}/I_{(200)}$  auf der Elektrodenfläche maximal bei etwa 1,8 und somit deutlich unter dem oben auf der Elektrodenfläche festgestellten Wert von ca. 2,5 lag, obwohl hier zum Teil mit 30 kV/cm deutliche höhere Feldstärken angelegt wurden. Möglicherweise spielt hier die Probengeometrie mit einer starken Abweichung von der Form einer dünnen Scheibe oder die Probendicke selbst eine Rolle (Abb. 3.3).

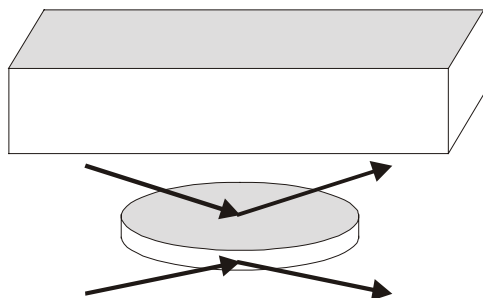
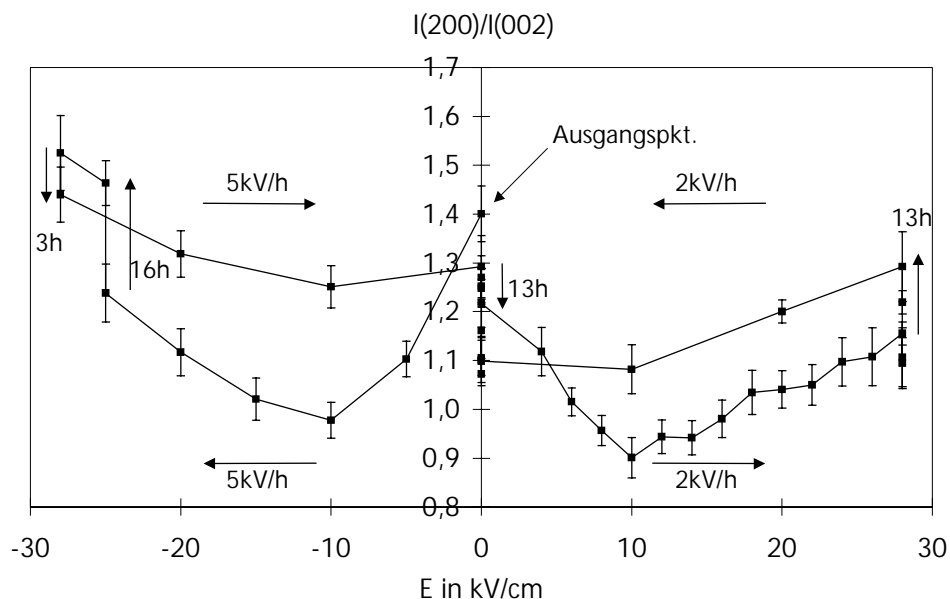


Abb. 3.3:  
Lage der Elektroden  
(grau) auf Biegebal-  
ken und dünner  
Scheibe, für die  
Scheibe ist die  
Beugungsgeometrie  
mit Pfeilen auf  
Elektroden- und  
Seitenfläche  
dargestellt

Ein deutlich anderes Bild als auf den Elektrodenflächen ergab sich bei Messungen zwischen den Elektroden auf den freien Seitenflächen. Auch hierbei handelte es sich um eine scheibenförmige Probe von 1 mm Dicke und 10 mm Durchmesser, sie wurde jedoch schon kontaktiert und gepolt geliefert. Abb. 3.4 zeigt das Intensitätsverhältnis  $I_{(200)}/I_{(002)}$  als Funktion des angelegten elektrischen Feldes. Die Domänenenumklappvorgänge fallen auf der Seitenfläche trotz höherer Feldstärken geringer aus. Weiterhin sind die Änderungen während der Haltezeiten deutlicher und die Koerzitivfeldstärke scheint mit etwa 10 kV/cm höher auszufallen. Erklärt werden kann dies nur dadurch, dass die Domänen auf der Seitenfläche nicht so sehr vom elektrischen Feld beeinflusst werden, sondern mit großer Trägheit mechanisch auf die Verformungen des Probeninneren reagieren und damit die Verhältnisse im Probeninneren kaum noch widerspiegeln. Dieser Befund legt nahe, die orts aufgelösten Beugungsanalysen auf solche Oberflächen zu beschränken, auf denen bei der Polung die Elektroden angebracht waren.

Abb. 3.4:  
Schmetterlingskurve  
von der Seitenfläche  
mit Haltezeiten und  
zeitlichen Änderun-  
gen des elektrischen  
Feldes



### 3.3 Domänenenumklappprozesse unter mechanischer Belastung

Zur Untersuchung des Einflusses von mechanischen Spannungen wurden zunächst Proben in einem Lastrahmen zwischen zwei Stempeln unter Druckspannung gesetzt, das Umklappen der Domänen konnte in Situ mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses  $I_{(002)}/I_{(200)}$  beobachtet werden (Abb. 3.5).

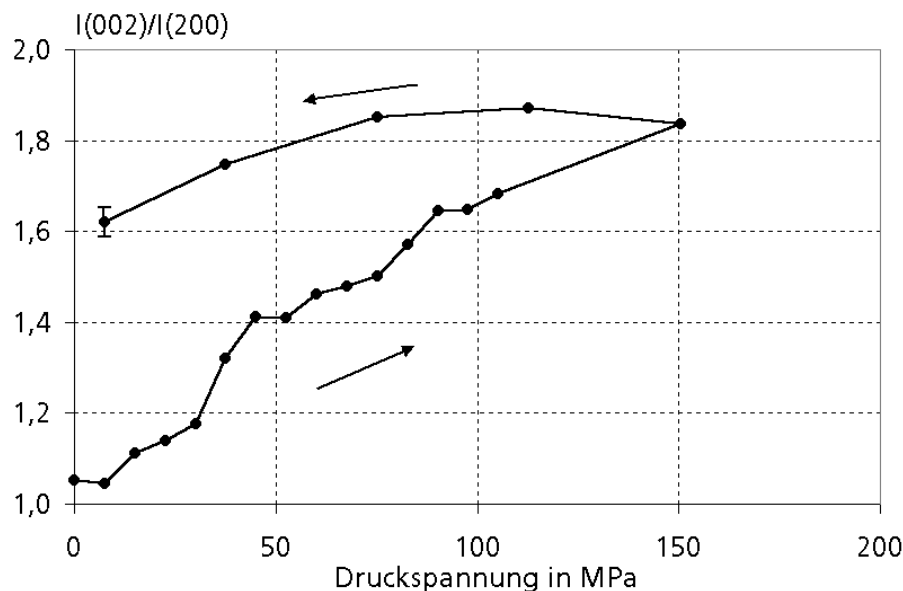


Abb. 3.5:  
Intensitätsverhältnis  
 $I_{(002)}/I_{(200)}$  als  
Funktion der  
Druckspannung

Es zeigt sich, dass die Umklappprozesse schon bei relativ geringen Druckspannungen  $\leq 20$  MPa einsetzen, was auf eine hohe Domänenwandbeweglichkeit deutet und typisch für ein Weich-PZT ist. Die remanente Verformung nach dem Ende der Belastung äußert sich in einer dauerhaften Erhöhung des Intensitätsverhältnisses von ca. 1,05 zu Beginn des Experimentes auf etwa 1,6 bei (fast) vollständiger Entlastung.

Für die Messung von Orientierungsvorgängen unter Zugspannung wurde eine Vierpunktbiegevorrichtung verwendet, bei der die Randfaser auf der Zugseite röntgenographisch zugänglich ist und die ursprünglich zur Bestimmung von röntgenographischen Elastizitätskonstanten konzipiert wurde. Abb. 3.6 zeigt die Ergebnisse für eine ungepolte Probe, während Abb. 3.7 die Daten einer senkrecht zur angreifenden Zugspannung gepolten Probe enthält. Wie bei den Versuchen unter Druckbelastung sind auch hier bereits ab 20 MPa die ersten Umklappvorgänge röntgenographisch detektierbar. Beide Proben wurden bis zum Bruch belastet, bei der ungepolten Probe war die Bruchstelle weit genug vom Messfleck entfernt, so dass hier eine Erfassung der remanenten Umklappvorgänge möglich war.

Abb. 3.6:  
Intensitätsverhältnis  
 $I_{(002)}/I_{(200)}$  unter  
Zugspannung bei  
einer ungepolten  
Probe

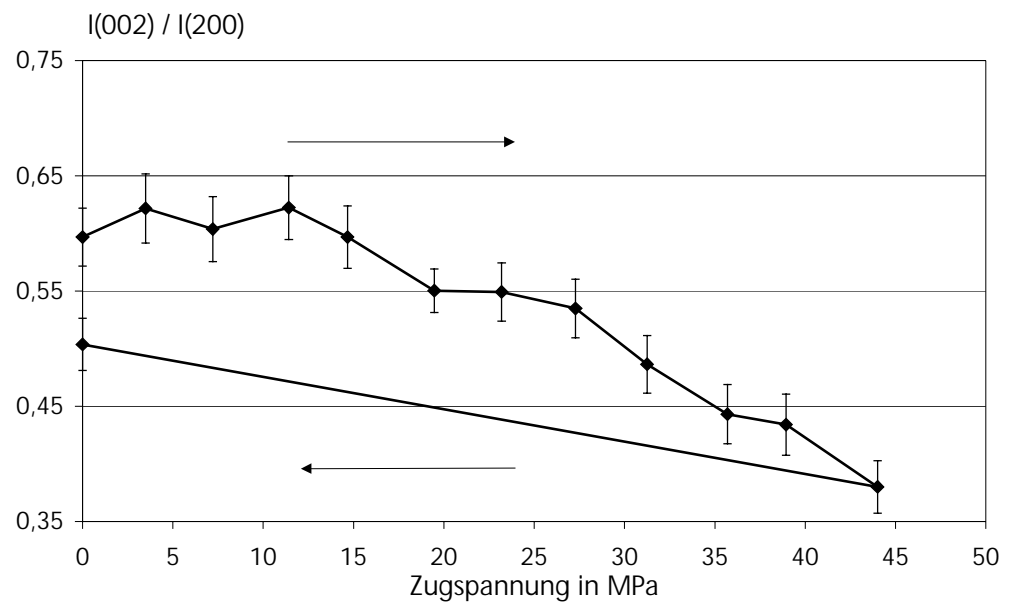
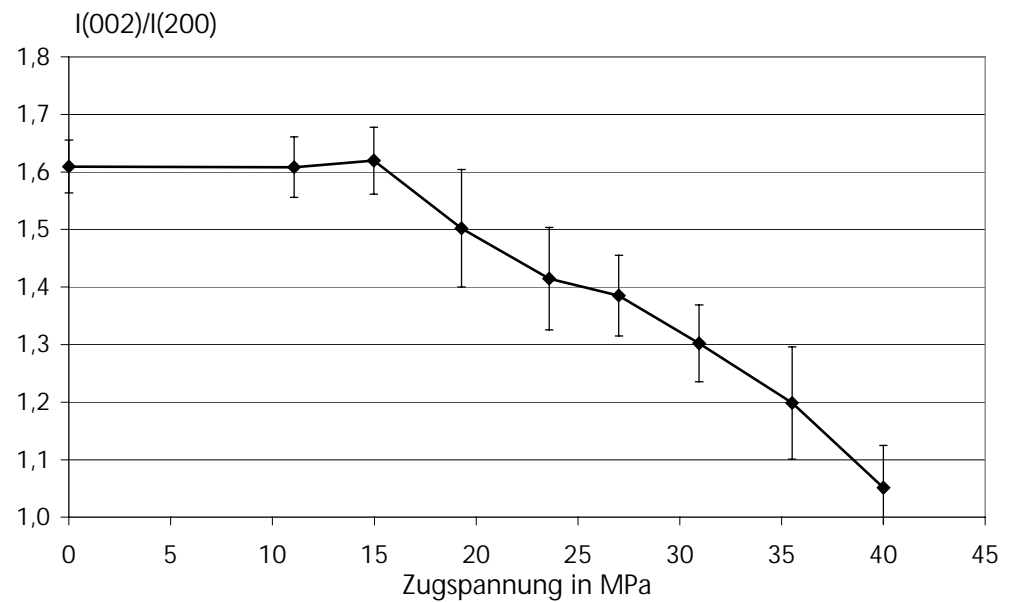


Abb. 3.7:  
Intensitätsverhältnis  
 $I_{(002)}/I_{(200)}$  unter  
Zugspannung bei  
einer senkrecht zur  
Zugspannung  
gepolten Probe





Betrachtet man die Änderungen in den Intensitätsverhältnissen durch die Zugspannung, so findet man bei der ungepolten Probe unter einer Belastung von 40 MPa eine Verringerung des Intensitätsverhältnisses auf  $67 \% \pm 6 \%$  des Ausgangswertes. Obwohl bei der gepolten Probe rein geometrisch deutlich mehr Umklappvorgänge möglich wären, findet man für 40 MPa mit  $65 \% \pm 5 \%$  im Rahmen der Messgenauigkeit nur eine praktisch gleichwertige Verringerung. Das bedeutet, dass der Umfang der Umklappprozesse, der sich ja in der Änderung des Intensitätsverhältnisses widerspiegelt, durch die Polung senkrecht zur angreifenden Zugspannung hier nicht verstärkt wurde.

### 3.4 Ermittlung der Beziehung zwischen Umklappvorgängen und lokalen Dehnungen

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist die Korrelation von Dehnungen und Änderungen im Intensitätsverhältnis, um daraus lokale Dehnungen durch Umklappvorgänge im Bereich von Rissen abschätzen zu können. Die Betrachtung der Reflexe (002) und (200) von Domänen, die senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche orientiert sind, ermöglicht keine direkte Abschätzung von Dehnungen. Zum einen treten auch röntgenographisch nicht detektierbare Umklappvorgänge von einer oberflächenparallelen Orientierung in die andere auf, weiterhin liefern Umklappvorgänge von Domänen, die etwas zum Oberflächenlot verkippt sind, nicht den vollen Dehnungsbeitrag in der Höhe der Tetragonalität. Gleiches gilt für Domänen, die zwar parallel zur Oberflächennormalen orientiert, aber gleichzeitig um diese Richtung als Rotationsachse gedreht sind.

Die Änderungen im Intensitätsverhältnis an einem ungepolten Biegebalken, der mit einem Dehnmessstreifen versehen wurde, wird in Abb. 3.8 dargestellt. Man findet einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung im Intensitätsverhältnis und der plastischen Dehnung. Diese wird hierbei berechnet als

$$\epsilon_{\text{plast}} = \epsilon_{\text{DMS}} - \sigma / E. \quad (\text{Gl. 3.1})$$

wobei  $\epsilon_{\text{DMS}}$  die gemessene Dehnung ist und die Spannung  $\sigma$  aus der Last berechnet wurde. Bei der Berechnung der Spannung wird elastisches Verhalten unterstellt, obwohl die tatsächliche Spannung im elastisch-plastischen Bereich etwas niedriger ist. Der E-Modul wurde mit  $59.900 \pm 200$  MPa aus der Anfangssteigung bei der Messung einer anderen Probe auf der Zugseite ermittelt (Abb. 3.9).

Die Regressionsgerade aus Abb. 3.8 besitzt eine Steigung von  $m = (-3,32 \pm 0,17) 10^{-3}$ .

Abb. 3.8:  
Änderung im  
Intensitätsverhältnis  
als Funktion der  
plastischen Deh-  
nung im Lastspan-  
nungsversuch

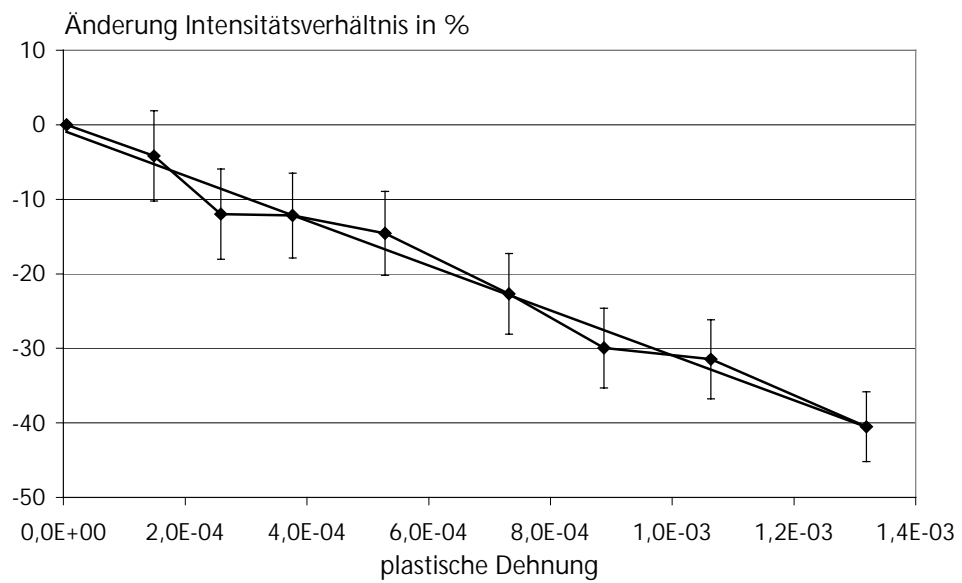
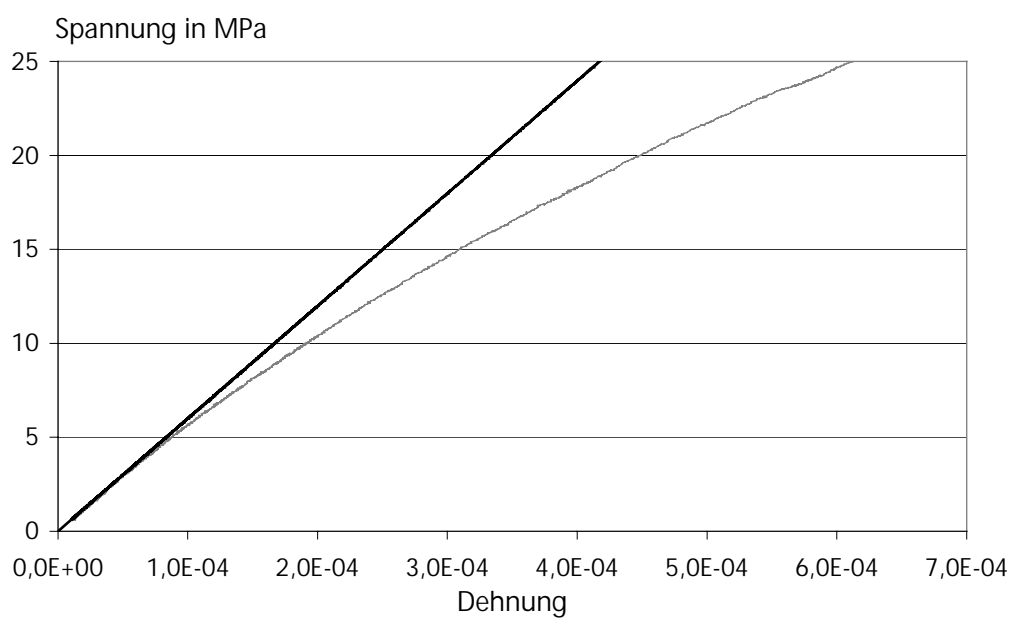


Abb. 3.9:  
Spannungs-  
Dehnungskurve  
einer PIC 151-Probe  
mit Tangentenstei-  
gung entsprechend  
einem E-Modul  $\approx$   
60.000 Mpa



### 3.5 Bestimmung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten

Grundvoraussetzung für eine korrekte Eigenspannungsermittlung ist die Existenz eines separierbaren Reflexes bei möglichst hohem, also »dehnungsempfindlichen« Beugungswinkel. Theoretisch ist auch die Auswertung eines Summenpeaks, d.h. die Überlagerung aus mehreren Interferenzen möglich. Deutliche Texturänderungen, wie sie hier unter mechanischer Belastung auftreten, machen diese Option jedoch zunichte, da diese Texturänderungen eine Linienverschiebung eines Summenpeaks bei unterschiedlichen Kippwinkeln vortäuschen. Als einzige praktisch nutzbare Interferenz bei ausreichend hohem Beugungswinkel erweist sich bei dem vorliegenden PZT der (422)-Reflex mit einem Beugungswinkel von etwa  $137,5^\circ$ , die Linienlagebestimmung erfolgt nach Schwerpunktmethode mit einem Schwellenwert von 60 %, da die Interferenz im Bereich des Untergrundes schon von benachbarten Linien überlagert wird. Der maximale Kippwinkel betrug mit  $\pm \sin^2(\psi) = 0,6$  etwa  $50,8^\circ$ .

Abb. 3.10 zeigt den Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden  $d(\psi)$  für verschiedene Lastspannungsstufen zur Ermittlung der spannungsfreien Gitterkonstante  $d_0$ , die für die Berechnung der röntgenographischen Elastizitätskonstanten benötigt wird. Man findet hier im Zusammenhang mit gemessener Querkomponente  $\sigma_{22} = 0$  einen Wert von  $d_0 = 0,8258 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ .

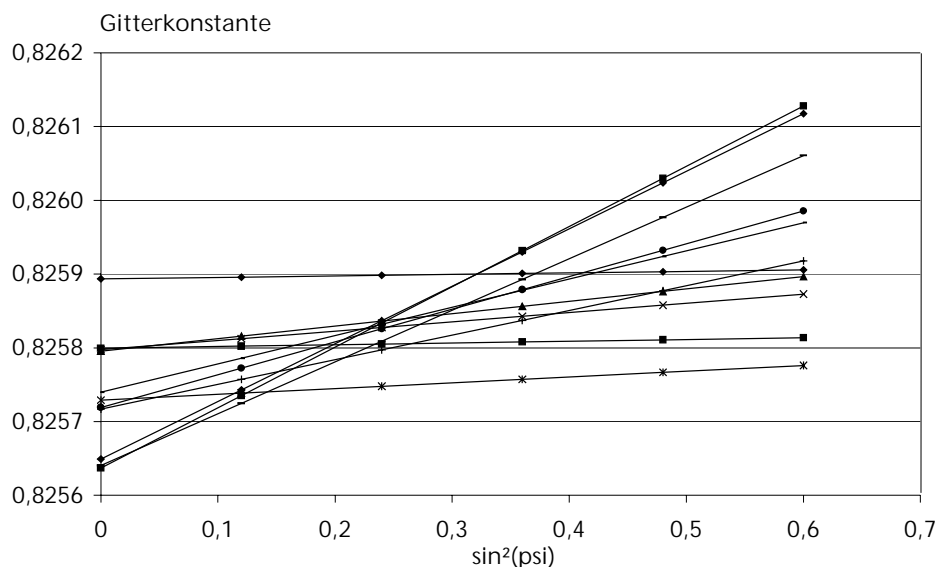


Abb. 3.10: Bestimmung der spannungsfreien Gitterkonstante  $d_0$  aus Schnittpunkt der lastabhängigen Gitterkonstantenverteilungen über  $\sin^2(\psi)$  bei ungepolter Probe, mit zunehmender Lastspannung ergeben sich Ausgleichsgeraden höherer Steigung

Die REK's selbst können nun aus den Steigungen der Regressionsgeraden berechnet werden:

(Gl. 3.2) 
$$\frac{1}{2}s_2 = \frac{1}{d_0} \frac{\partial \left( \frac{\partial d_\psi}{\partial \sin^2(\psi)} \right)}{\partial \sigma_L} \quad (\text{Abb. 3.11}) \quad \text{und} \quad s_1 = \frac{1}{d_0} \frac{\partial d_{\psi=0}}{\partial \sigma_L} \quad (\text{Abb. 3.12}).$$

Abb. 3.11:  
½s<sub>2</sub>-Bestimmung  
über die kippwin-  
kelabhängige  
Änderung der  
Gitterkonstante als  
Funktion der  
Lastspannung bei  
ungepolter Probe

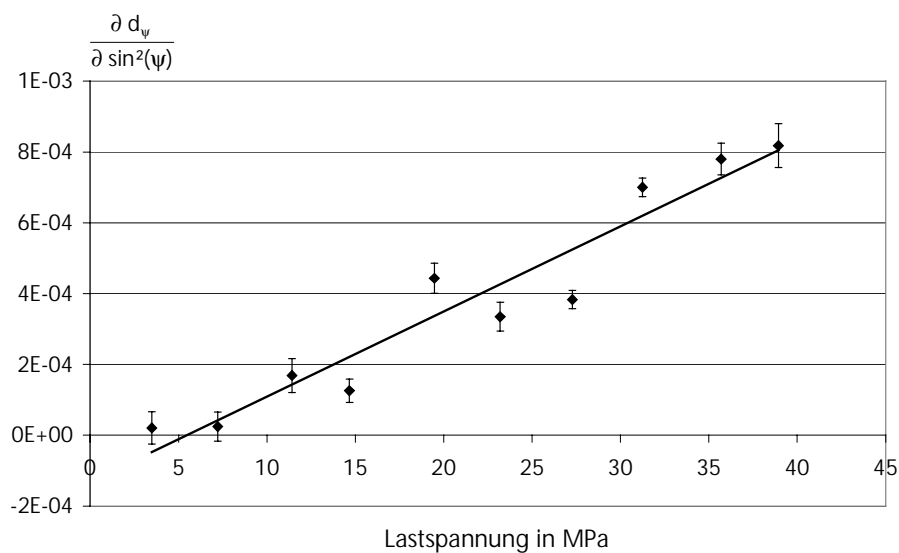
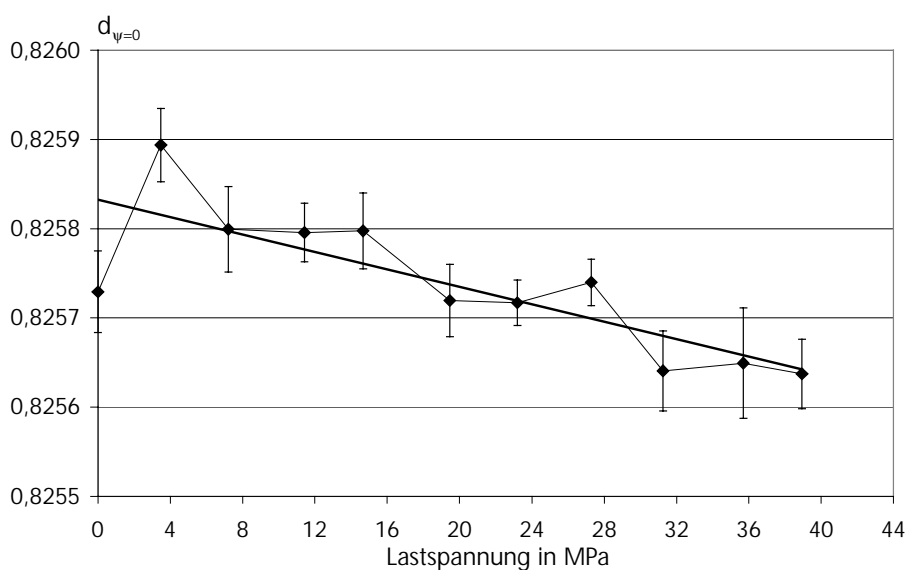


Abb. 3.12:  
s<sub>1</sub>-Bestimmung über  
die Abhängigkeit  
der unverkippten  
Gitterkonstante von  
der Lastspannung  
bei ungepolter  
Probe



Für ungepolte Proben ergibt sich damit

$\frac{1}{2}s_2 = (2,63 \pm 0,30) \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$  und  $s_1 = (-5,91 \pm 1,40) \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$  bzw. mit

$$s_1^{\text{Rö}} = -\frac{\nu}{E} \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}s_2^{\text{Rö}} = \frac{1+\nu}{E} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$E^{\text{Rö}} = 49.000 \pm 8.000 \text{ MPa}$  und  $\nu^{\text{Rö}} = 0,29 \pm 0,10$ .

Da sich der Werkstoff PZT bei der Polung makroskopisch von einem isotropen in ein anisotropes Material wandelt, sind Änderungen in den elastischen Kenngrößen trotz Messung an der gleichen (422)-Interferenz möglich. Deswegen wurde die REK-Bestimmung noch einmal mit einem bei 20 kV/cm gepolten Biegebalken durchgeführt, wobei sich signifikante Abweichungen nur in  $s_1$  bzw.  $\nu^{\text{Rö}}$  ergaben:

$\frac{1}{2}s_2 = (2,93 \pm 0,16) \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$  und  $s_1 = (-9,18 \pm 0,05) \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$  bzw.

$E^{\text{Rö}} = 49.600 \pm 1.700 \text{ MPa}$  und  $\nu^{\text{Rö}} = 0,43 \pm 0,02$ .

### 3.6 Einleitende Untersuchungen mit hoher Ortsauflösung im Rissbereich

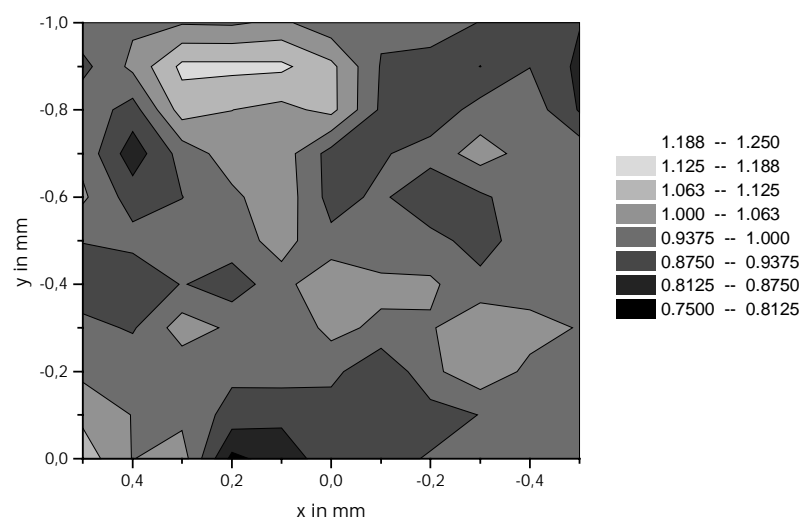
Die ersten Messungen im Bereich von Rissen dienten der Überprüfung, ob die Effekte hinsichtlich des Domänenenumklappens stark genug ausgeprägt sind für einen röntgenographischen Nachweis und eine quantitative Charakterisierung. Aufgrund der einfacheren Handhabung wurde für die Risserzeugung zunächst eine schwingende Belastung gewählt, da die Neukonstruktion der In-Situ-Vierpunktbiegevorrichtung noch nicht abgeschlossen war und auch noch kein Mikroskop mit ausreichender Bildqualität zur Verfügung stand, mit der ein einsetzender Rissfortschritt bei statischer Last verlässlich festzustellen war. Die Proben wurden vor den Messungen poliert und gekerbt. Dabei wurde zunächst mittels Diamantscheibe ein etwa 170  $\mu\text{m}$  breiter Vorkerb eingebracht, dieser wurde nach der Rasierklingenmethode vertieft, so dass ein Vorkerb mit einem Kerbradius von etwa 15  $\mu\text{m}$  erzeugt werden konnte. Die Proben wurden erst daraufhin gepolt, um die Bearbeitungseinflüsse im Kerbbereich zu reduzieren. Dies geschah bei einem elektrischen Feld von 12 kV/cm. Die Polungsrichtung wurde parallel zur erwarteten Rissfront und senkrecht zur mechanischen Zugspannung gewählt, um möglichst viele Umklappvorgänge zu ermöglichen. Ein

Auslagern der Proben unterhalb der Curie-Temperatur bei 210 °C sollte bei den ersten Proben einen eigenspannungsfreien Zustand gewährleisten. Dies wurde bei einer großflächigen Messung (Blendendurchmesser 0,8 mm) im Bereich des zu erwartenden Risses bestätigt.

Die orts aufgelösten Messungen zum Domänenenumklappverhalten wurden mit CuK $\alpha$ -Strahlung bei 45 kV / 100 mA durchgeführt. Es wurden 11 x 11 Messpunkte im Abstand von 0,1 mm mit der Kapillare (Nominaldurchmesser 0,1 mm) aufgenommen. Der Durchmesser der Messflecken betrug, wie oben erwähnt, etwa 0,28 mm. Die Messzeit betrug hier 400 sec pro Messpunkt.

Es zeigte sich, dass zur Untersuchung der Umklappvorgänge im Bereich von Rissen eine Referenzmessung an der unbelasteten Probe notwendig ist. Schon in der unbelasteten Probe ohne Riss weist das Intensitätsverhältnis eine beträchtliche örtliche Variation auf (Abb. 3.13), die auch die Verteilung in der Probe nach Risseintrag noch stark beeinflusst (Abb. 3.14). Erst die Differenzbildung zwischen belastetem und unbelastetem Zustand ergibt eine Verteilung (Abb. 3.16), die mit der Lage des Risses in Abb. 3.15 korreliert. Die Änderung im Intensitätsverhältnis  $\Delta I$  in Folge der Belastung wurde in (Gl. 2.5) definiert. Die orts aufgelöste Darstellung von  $\Delta I$  gestattet eine von ursprünglichen Inhomogenitäten bereinigte Erfassung der Orientierungsprozesse. Negative  $\Delta I$ -Werte bedeuten Umklappvorgänge, bei denen sich die C-Achsen der Domänen aus einer ursprünglich zur Oberfläche senkrechten Orientierung parallel zur Oberfläche anordnen, positive  $\Delta I$ -Werte entsprechend umgekehrt. Abb. 3.17 zeigt zusätzlich eine pseudo-dreidimensionale Darstellung der Umklappvorgänge in der Umgebung des Risses, was die räumliche Vorstellung der Umklappvorgänge erleichtern soll.

Abb. 3.13:  
Probe BB151-4,  
Intensitätsverhältnis  
 $I_{(002)}/I_{(200)}$  vor Rissein-  
trag als Funktion  
von (x,y), die  
Kerbspitze befindet  
sich an der Position  
(0,0)



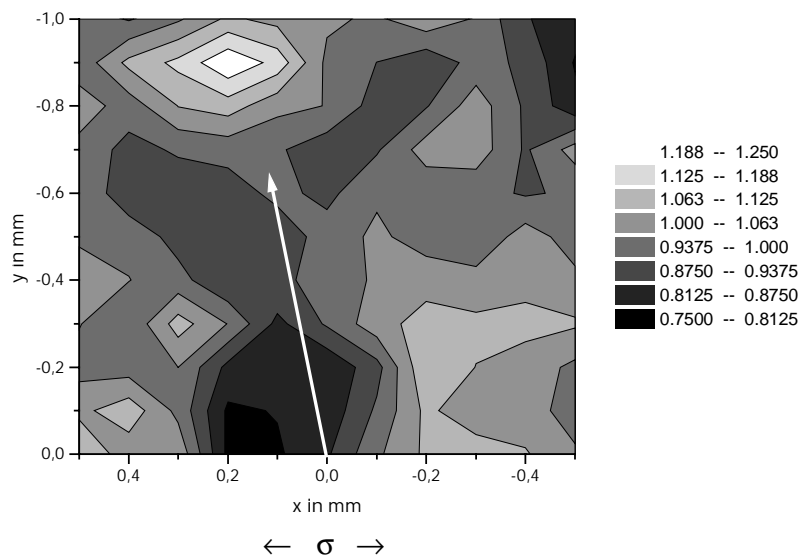


Abb. 3.14:  
Probe BB151-4,  
Intensitätsverhältnis  
 $I_{(002)}/I_{(200)}$  nach  
Risseintrag als  
Funktion von  $(x,y)$   
mit eingezeichnetem  
Rissverlauf und  
Zugspannungsrichtung

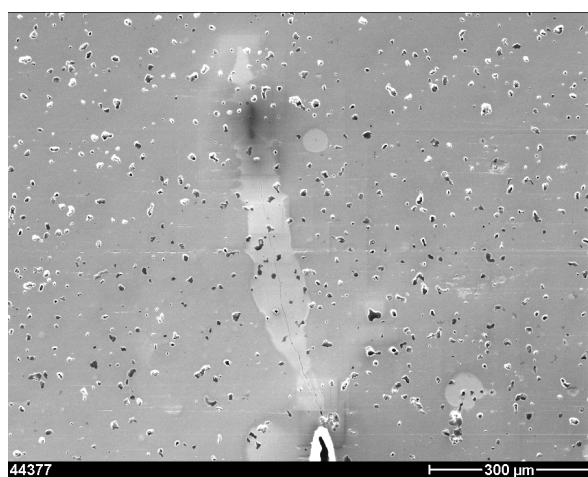


Abb. 3.15:  
Probe BB151-4,  
Rasterelektronen-  
mikroskopische  
Aufnahme des  
Rissverlaufes (von  
unten nach oben),  
Risslänge etwa  
670  $\mu\text{m}$ , unten im  
Bild die Kerb-  
spitze. Das helle  
Feld in der  
Umgebung des  
Risses ist durch  
Lösungsmittel  
verursacht

Abb. 3.16:  
Probe BB151-4,  
Ortsabhängige  
Änderung der  
Domänenorientie-  
rung als Änderung  
des Intensitätsver-  
hältnisses  $\Delta I$  in %

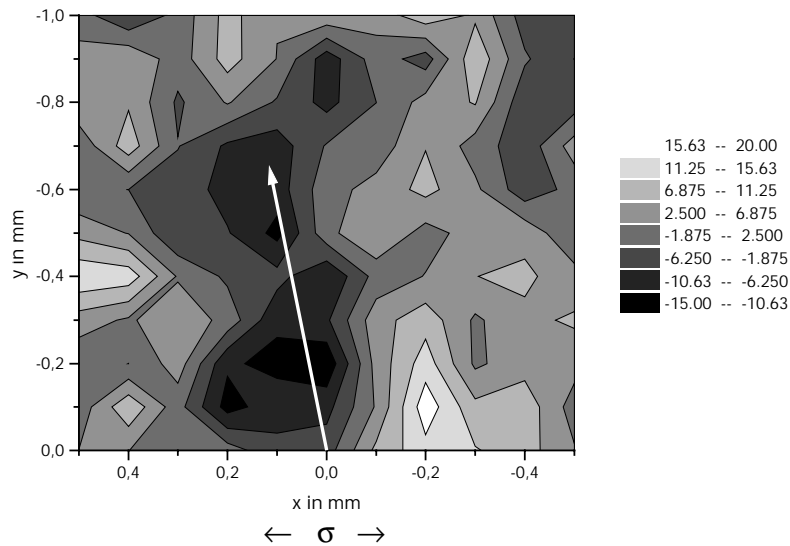


Abb. 3.17:  
BB151-4, Pseudo-  
dreidimensionale  
Darstellung der  
ortsabhängigen  
Änderung der  
Domänenorientie-  
rung als Änderung  
des Intensitätsver-  
hältnisses  $\Delta I$  in %

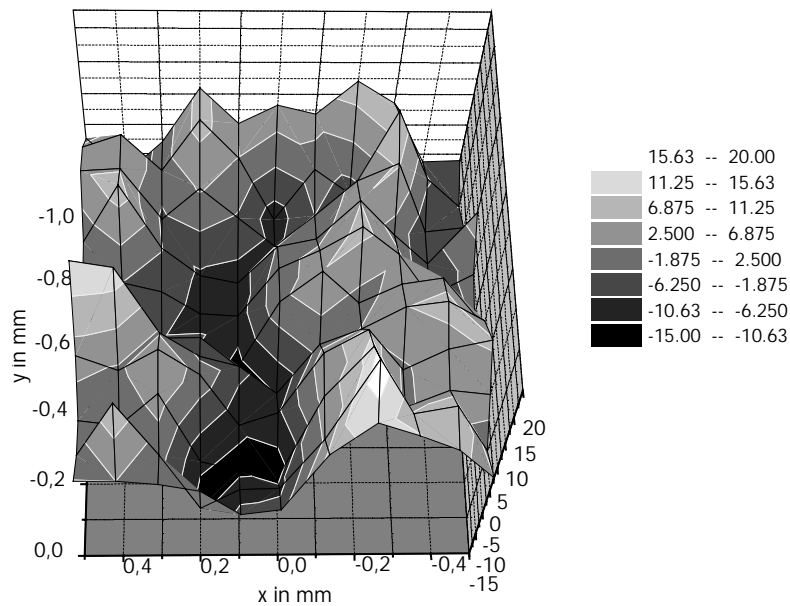


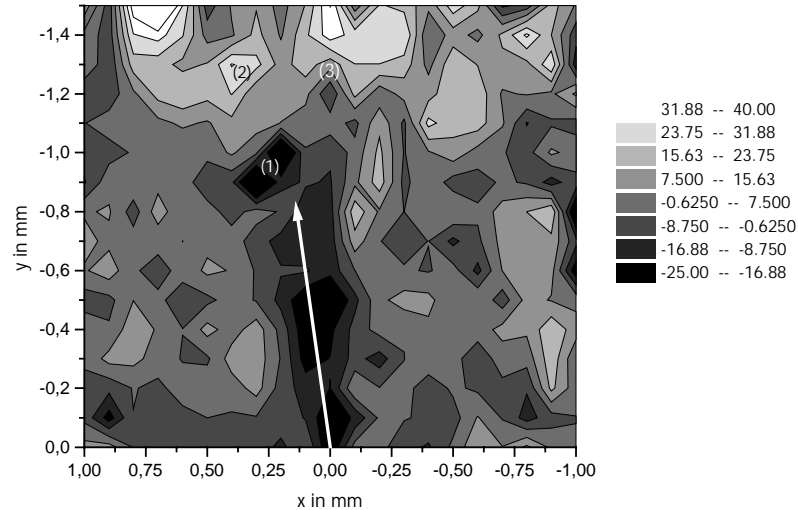
Abb. 3.16 und Abb. 3.17 zeigen erwartungsgemäß negative  $\Delta I$ -Werte im Bereich des Rissufers, die Domänen folgen den hier parallel zur Oberfläche wirkenden Zugkräften. Das ausgeprägte Minimum nach etwa 200  $\mu\text{m}$  Risslänge entspricht der Stelle im Rissverlauf, wo ein weiterer Rissfortschritt erst nach deutlicher Erhöhung der Schwingungsamplitude (und damit des Spannungsin-



tensitätsfaktors) erreicht werden konnte. Betrachtet man denjenigen Bereich um die Rissufer, bei denen  $\Delta\epsilon < 0$  ist, als Prozesszone, so kann man eine vorsichtige Schätzung der Prozeßzonenbreite mit etwa 300  $\mu\text{m}$  angeben. Auch im Bereich vor der Risspitze findet sich ein lokal begrenzter Bereich mit negativem  $\Delta\epsilon$ -Wert. Hierfür könnten die lokal überhöhten Zugspannungen vor der Risspitze während der Belastung verantwortlich sein. Auffällig ist das bevorzugte Aufrichten der C-Achsen der Domänen in der weiteren Umgebung des Risses. In der dreidimensionalen Darstellung erscheint hier eine Art Wall um die angenommene Prozesszone herum. Es kann vermutet werden, dass dieses Aufrichten die Folge von Druckeigenspannungen nach Entlastung und Kontakt der Rissufer ist. Dies konnte jedoch nur mit weiteren Experimenten überprüft werden, die sowohl im belasteten wie auch im entlasteten Zustand durchgeführt werden können und die Notwendigkeit einer In-Situ-Vierpunktbiegevorrichtung unterstreichen.

Die Messungen der Probe BB151-4 zeigten, dass die laterale Ausdehnung des Messbereiches mit 1 x 1 mm zu knapp bemessen waren, eine nachträgliche Erweiterung war wegen der notwendigen Datenerfassung im ursprünglichen Zustand nicht möglich. Deshalb wurde der Messbereich für die folgenden Messungen auf 1,5 x 2 mm mit bleibender Maschenweite von 0,1 mm erweitert. Die Anzahl der Messpunkte erhöht sich damit von 121 auf 336. In Abb. 3.18 wird die Änderung der Domänenorientierung  $\Delta\epsilon$  im Rissbereich der Probe BB151H-1 mit erweitertem Messbereich dargestellt. Ähnlich wie bei Probe BB151-4 zeigen sich auch hier negative  $\Delta\epsilon$ -Werte in der unmittelbaren Umgebung der Rissufer und ein Bereich mit lokalem Minimum vor der eigentlichen Risspitze (1). Die Umklappvorgänge in direkter Umgebung des Risses sind bei BB151H-1 etwas stärker ausgefallen als bei BB151-4. Die Prozesszone hat mit etwa 300  $\mu\text{m}$  in etwa die gleiche Breite wie bei der ersten Probe. Eine durch positive  $\Delta\epsilon$ -Werte gekennzeichnete Aufrichtung der C-Achsen in der weiteren Umgebung des Risses findet sich auch bei dieser Probe, jedoch ist dies nicht so ausgeprägt.

Abb. 3.18:  
BB151H-1,  
Ortsabhängige  
Änderung der  
Domänenorientie-  
rung als Änderung  
des Intensitätsver-  
hältnisses  $\Delta I$  in %  
mit Rissverlauf und  
Messstellen (1)-(3)  
für Eigenspannun-  
gen



An den mit (1) – (3) markierten Stellen wurden Eigenspannungsmessungen mit 0,3 mm Blendendurchmesser durchgeführt. Dabei wurde die x-Komponente ( $\sigma_x$ ) gemessen. Es konnten mit Druckeigenspannungswerten von  $-36 \pm 10$ ,  $-38 \pm 3$  bzw.  $-34 \pm 9$  MPa für alle drei Messstellen trotz der örtlich unterschiedlichen Domänenorientierung keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Eine Bewertung der graduellen Unterschiede der Orientierungsprozesse in den beiden untersuchten Proben kann hier nicht erfolgen, da beide Proben im Wesentlichen nur röntgenographischen Aspekten dienen und mit einigen Unsicherheiten in der Lastführung behaftet waren, die sich auch in der Schief-lage des Rissverlaufes äußert.

Bei den Vorversuchen kann insgesamt festgehalten werden, dass mit den angewandten Messverfahren Umklappprozesse unter elektrischen und mechanischen Spannungsfeldern sowie in der Umgebung von Rissen erfasst und quantitativ mit ausreichender Ortsauflösung bestimmt werden können. Die sich anschließende Neukonstruktion einer In-Situ-Vierpunktbiegevorrichtung und deren Einsatz sollte Unsicherheiten in der Lasteinbringung ausschließen.

## 4 In-Situ-Vorrichtung und Versuchsdurchführung

### 4.1 Konstruktion einer In-Situ-Vierpunktbiegevorrichtung

Zur Untersuchung der Domänenenumklappprozesse während des Rissfortschritts war die Konstruktion einer für die Geometrie der Röntgenbeugung zugänglichen Vierpunktbiegevorrichtung notwendig. Die üblicherweise verwendeten Vorrichtungen sind in dieser Hinsicht untauglich, da die Proben zu weit im Inneren der Vorrichtungen positioniert sind und somit für die mit ca.  $22^\circ$  relativ flach ein- und ausfallende Röntgenstrahlung nicht erreichbar sind. Da die Ortsauflösung erst unter  $180^\circ$ -Rotation um das Oberflächenlot optimal ist, sollte weiterhin ein rundum flacher Beobachtungswinkel realisiert werden. Der begrenzte Platz im Mikrodiffraktometer erfordert eine kompakte Bauweise mit kleinen Probendimensionen bei möglichst starken Rahmenquerschnitten, um eine große Steifigkeit zu erhalten. Aus diesem Grund wurde die Vorrichtung auf Biegebalken mit den Abmessungen  $25 \times 4 \times 3$  mm (Länge x Höhe W x Dicke B) hin zugeschnitten. Unter dem Aspekt einer möglichst großen Steifigkeit wurden auch die Kraftmessdose (Fa. Wazau KMD 1kN) und der Piezostapel mit einem aktiven Durchmesser von 25 mm ausgewählt. Letzterer dient der Lasterzeugung.

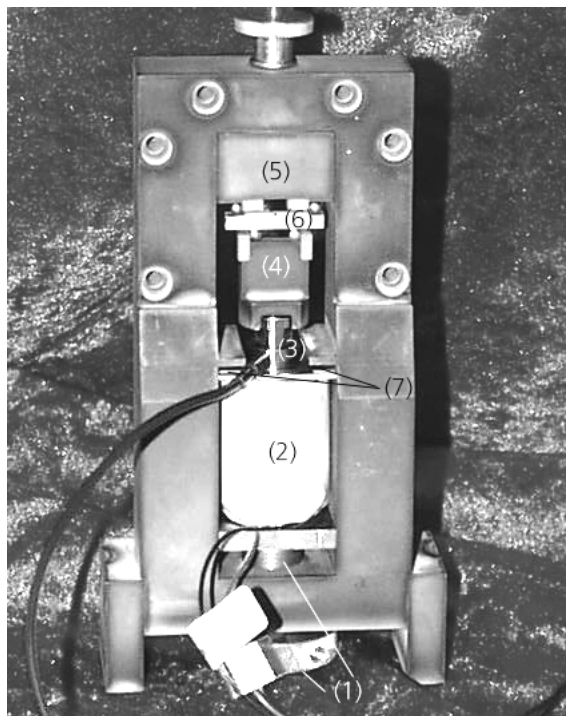


Abb. 4.1:  
Vierpunktbiegevorrichtung mit Vorlastspindel (1), Piezostapel (2), Kraftmessdose (3), unteres (4) und oberes (5) Rollenaufleger mit Magneten, Biegebalken (6) und Blattfedern (7)

Die Vorlastspindel der Vorrichtung dient im Wesentlichen dem Ausgleich der Probenhöhe beim Einbau und dem Einstellen einer geringen Vorlast, da der Piezostapel nur einen maximalen Hub von 40  $\mu\text{m}$  besitzt. Drei der vier Rollenaufleger sind ballig gestaltet, um Abweichungen von der Planparallelität bei den Biegebalken zu kompensieren. Die Rollen werden mittels kleiner Magnete in Position gehalten, was für eine ausreichende Beweglichkeit der Rollen sorgt. Blattfedern, die auch im entlasteten Zustand auf den Piezostapel drücken und zentrierte Sitze von Kraftmessdose und unterem Rollenlager verhindern eine Verschiebung aus der Fluchtrichtung. Der Einsatz von Einbauschablonen ermöglicht einen präzisen Einbau von Probe und unterem Rollenaufleger. Nach dem Einstellen einer geringen Vorlast ist dann trotz der relativ langen Strecke zwischen oberen Rollen und Kraftmessdose keine reibungsverursachende Führung mehr nötig.

Bei Konstruktion und Planung leisteten Herr Prof. Rödel (TU Darmstadt) und seine Mitarbeiter wertvolle Hilfe.

### 4.2 Versuchsdurchführung

Wie die ersten Untersuchungen mit hoher Ortsauflösung an Rissen zeigten, musste zunächst eine mikrodiffraktometrische Erfassung des ursprünglichen Intensitätsverhältnisses im Bereich des späteren Rissfeldes durchgeführt werden, um Domänenumklappvorgänge durch Differenzbilder quantifizieren zu können. Daran anschließend wurde der Risseintrag unter Aufnahme der R-Kurve in der In-Situ-Vierpunktbiegevorrichtung vorgenommen. Die nächsten röntgenographischen Messungen wurden dann im teilbelasteten Zustand der Probe durchgeführt. Dabei wurde als Teillast eine Kraft entsprechend 50 %  $K_{IR}$  des letzten Messwertes gewählt, um einen ungewollten Rissfortschritt durch unterkritisches Risswachstum zu vermeiden. Letzter Schritt im Messzyklus einer Probe war die Erfassung der Intensitätsverhältnisse nach vollständiger Entlastung.

Die Messungen zur Domänenorientierung wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit 45 kV / 100 mA bei Verwendung der 0,1 mm Kapillare durchgeführt. Die Messpunkte lagen in einem Raster der Ausdehnung 1,5 mm x 2,0 mm mit einem Abstand von 0,1 mm, was eine durchaus gewünschte Überlappung der Messflecken ( $\varnothing$  0,28 mm) beinhaltet. Die Messzeit für die 336 Messpunkte betrug ca. 15 h, alle Messpunkte wurden unter  $180^\circ$ - $\phi$ -Rotation aufgenommen. Zur Eigenspannungsmessung wurde ein Lochblendenkollimator mit 0,3 mm Durchmesser verwendet. Die Aufnahme eines Spannungswertes mit elf Kippwinkeln mit  $\psi_{\text{max}} = \pm 45^\circ$  benötigte ca. 2 h.

Die ersten Risswiderstandsmessungen wurden an der TU Darmstadt (Prof. Rödel) durchgeführt. Die Risslängen wurden über die Position des am Mikroskop installierten x-y-Tisches gemessen, dessen Positioniergenauigkeit mit  $0,1\ \mu\text{m}$  besser ist, als die erreichbare optische Bestimmung der Risspitze. Die Unsicherheit in der Position der Risspitze bei der verwendeten 500-fachen Vergrößerung liegt hier bei ca.  $2\ \mu\text{m}$ . Spätere Experimente wurden in Freiburg bei einer 320-fachen Vergrößerung durchgeführt, die Unsicherheit in der Risspitzenposition lag hier bei etwa  $5\ \mu\text{m}$ . Im Zusammenhang mit der Genauigkeit der Kraftmessdose von  $1,5\ \%$  im Messbereich  $< 50\ \text{N}$  ergibt sich damit ein Fehler von  $2,5\ \%$  im Spannungsintensitätsfaktor  $K_{\text{I}}$ .

Die zu untersuchenden Biegebalken wurden geschliffen, poliert und danach mittels Diamantscheibe mit einem etwa  $170\ \mu\text{m}$  breiten Vorkerb versehen, dieser wurde nach der Rasierklingenmethode vertieft, so dass insgesamt ein Vorkerb mit einem Kerbradius von etwa  $15\ \mu\text{m}$  entstand. Anschließend wurden die Proben für  $24\ \text{h}$  bei  $310\ ^\circ\text{C}$ , d.h. ca.  $60\ ^\circ\text{C}$  über  $T_{\text{c}}$  ausgelagert, um die Bearbeitungseinflüsse zu eliminieren. Ein Teil der Proben wurde dann bei anfänglich  $20\ \text{kV/cm}$  gepolt. Trotz des relativ geringen Kerbradius war die Erzeugung eines Anrisses notwendig. Zum einen sollten eventuell auftretende Brückenkräfte durch einen langen Anriss von  $150\text{--}200\ \mu\text{m}$  gesättigt werden, andererseits zeigte sich beim Anriss und den später aufgenommenen R-Kurven, dass der Kerbradius zu groß war, um korrekte R-Kurven zu messen, da die Startwerte ohne scharfen Anriss zu hoch ausfielen (Abb. 4.2). Offenbar finden schon Umklappvorgänge vor dem Kerbgrund statt, bevor ein Risswachstum einsetzt. Das  $a/W$ -Verhältnis nach dem Anriss betrug bei diesen Proben etwa  $0,3$ .

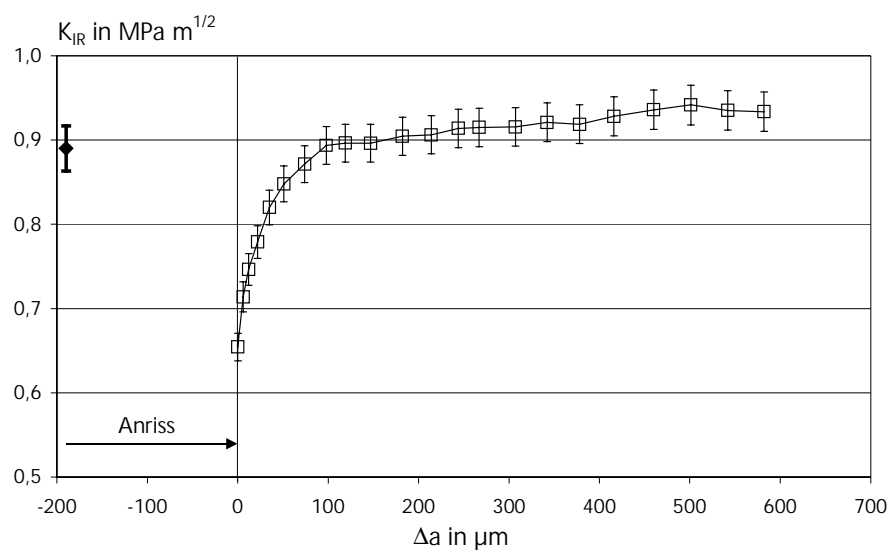


Abb. 4.2:  
Spannungsintensität  
beim Entstehen des  
Anrisses aus dem  
Kerbgrund und R-  
Kurve

Die erste röntgenographische Messung erfolgt erst nach dem Anriss, um die Umlappvorgänge durch den Anriss selbst auszuschließen. Zwischen dem Anriss und der ersten Messung lagen mehr als 24 h, mit dem Ziel, dass die Domänen an der Rissspitze größtenteils wieder zurückklappen. Die Reihenfolge der Probenvorbereitung ergab sich aus der Notwendigkeit, gleiche Bedingungen für gepolte und ungepolte Proben zu schaffen und die Schwierigkeit, angerissene Proben kontaktieren und polen zu müssen, möglichst zu umgehen.

## 5 Experimentelle Ergebnisse

Die röntgenographischen Messungen und bruchmechanischen Experimente zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens wurden an ein und denselben Proben durchgeführt und miteinander verknüpft. Es sollte versucht werden, die ferroelastischen Anteile des R-Kurvenverhaltens von den übrigen mechanischen Anteilen wie Brückenbildung zu separieren. Um eine stärkere Variation des R-Kurvenverhaltens und der Umklappprozesse zu erreichen, wurden ungepolte und gepolte Proben verwendet. Senkrecht zur mechanischen Zugspannung und parallel zur Rissfront gepolte Proben lassen einen Anstieg der R-Kurven durch ferroelastisches Verhalten erwarten, da bei dieser Konfiguration mehr Umklappvorgänge möglich sind als bei ungepolten Proben. Eine Polung parallel zur mechanischen Zugspannung, welche die Anzahl der möglichen Umklappvorgänge minimiert, wurde zunächst angedacht, aber dann wieder aufgrund der oben beschriebenen Vorversuche zur Domänenorientierung unter elektrischem Feld auf den Seitenflächen verworfen (Kap.3.2).

### 5.1 Einfluss der Probenvorbereitung

Abb. 5.1 - Abb. 5.3 zeigen die Umklappvorgänge der ungepolten Probe U-Da-2, dargestellt als  $\Delta I$ , die sich aus der Differenzbildung der drei orts aufgelösten Röntgenbeugungsversuche ergeben. In Abb. 5.1 sind die Orientierungsvorgänge zu sehen, die durch den Risseintrag und die darauf erfolgte Reduzierung der Last auf 50 %- $K_{IR}$  entstehen. Wie erwartet, finden die stärksten Umklappvorgänge in unmittelbarer Umgebung des Risses statt, dabei reorientieren sich die c-Achsen von einer senkrechten Ausrichtung parallel zur Oberfläche. Abb. 5.2 beinhaltet die Umklappvorgänge, die bei der Entlastung geschehen. Hier finden sich vor allem an der Riss Spitze Domänen, die von einer oberflächenparallelen Ausrichtung wieder zurück in die Senkrechte klappen. Demzufolge findet man in Abb. 5.3 die stärksten remanenten Umklappvorgänge hinter der Riss Spitze, in dieser Abbildung wird die Summe der Umklappvorgänge aus dem gesamten Experiment dargestellt, d.h. also ein Differenzbild aus Grund- und Endzustand.

Abb. 5.1:  
Ungepolte Probe  
U-Da-2,  
Domänenumklapp-  
vorgänge durch  
Risseintrag inkl.  
anschließender  
Entlastung auf 50 %  
 $K_{RI}$  der Rissverlauf  
im Anschluss an den  
Anriss ist durch  
einen Pfeil gekenn-  
zeichnet.

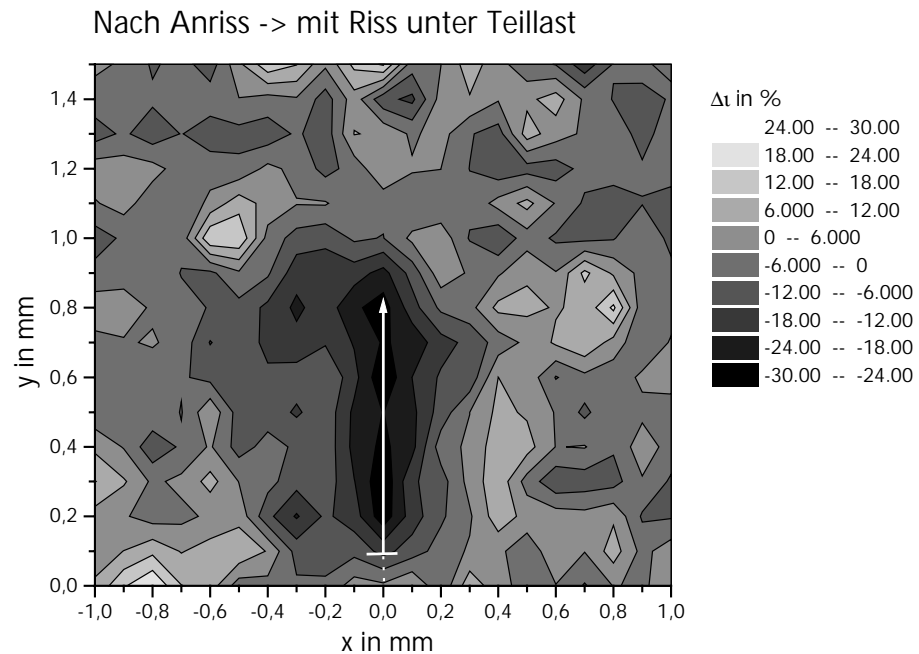
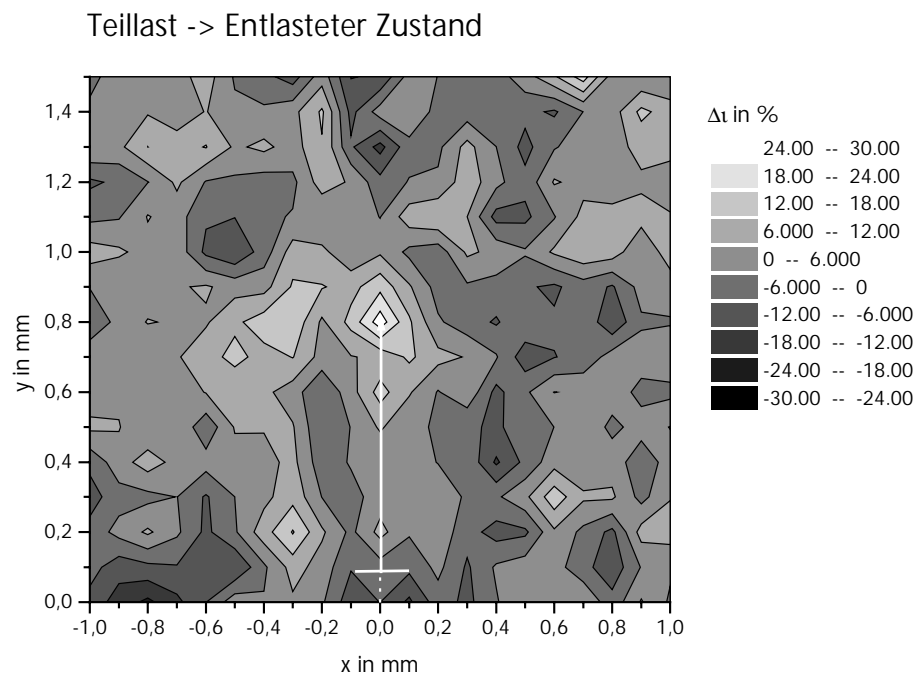


Abb. 5.2:  
Ungepolte Probe  
U-Da-2, Umklapp-  
vorgänge durch die  
Entlastung





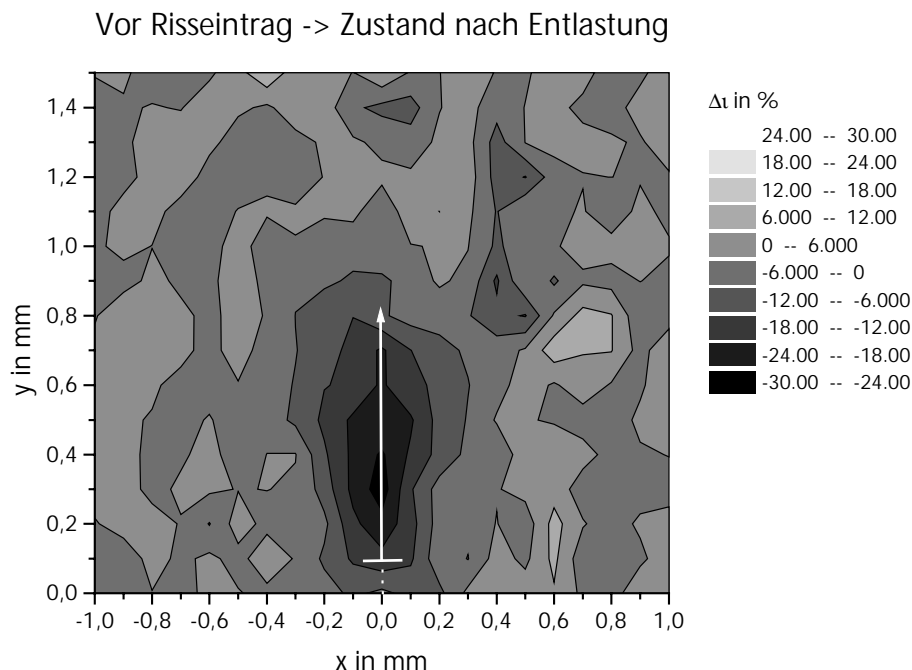


Abb. 5.3:  
Ungepolte Probe  
U-Da-2, remanente  
Umklapppvorgänge  
nach Entlastung im  
Bezug auf den  
Grundzustand nach  
Anriss

Im Gegensatz zu den Voruntersuchungen zeigt sich auch nach der Entlastung in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 kein wallförmiges Aufrichten der Domänen in der weiteren Umgebung des Risses. Dieser Effekt aus der Voruntersuchung kann vermutlich auf Fehlpassungen der Rissufer bei der Entlastung nach dem schwingenden Risseintrag zurückgeführt werden.

Der statistische Fehler der  $\Delta t$ -Werte der Abb. 5.1 - Abb. 5.3 liegt gemittelt über den Messbereich bei einem Absolutwert von 11 % und ist typisch für alle durchgeführten Messungen. Er ergibt sich aus der Unsicherheit im Fit der Reflexe verbunden mit der Fehlerfortpflanzung bei Bildung der Intensitätsverhältnisse und der anschließenden Differenzenbildung. Eine Abschätzung der Prozesszonbreite liefert einen Wert von ca. 300  $\mu\text{m}$ .

Abb. 5.4 stellt die R-Kurven von jeweils zwei gepolten ( $E = 20$  bzw.  $30 \text{ kV/cm}$ ) und zwei ungepolten Proben dar. Darunter ist auch die Probe U-Da-2 der Abb. 5.1 - Abb. 5.3. Alle zeigen einen deutlichen Anstieg der R-Kurve. Es fällt auf, dass sich keine signifikanten Unterschiede im R-Kurvenverhalten zwischen den ungepolten und den gepolten Proben ergeben, was nicht den Erwartungen entsprach, auch finden sich in Abb. 5.5 für die gepolte Probe keine stärker ausgeprägten Umklappvorgänge im Vergleich zu ungepolten Proben.

Abb. 5.4:  
R-Kurven ungepolter  
Proben  
□ U-Da-2  
○ U-Da-3  
und gepolter Proben  
◆ E20-Da-3  
(20 kV/cm)  
■ E30-Da-10  
(30 kV/cm)

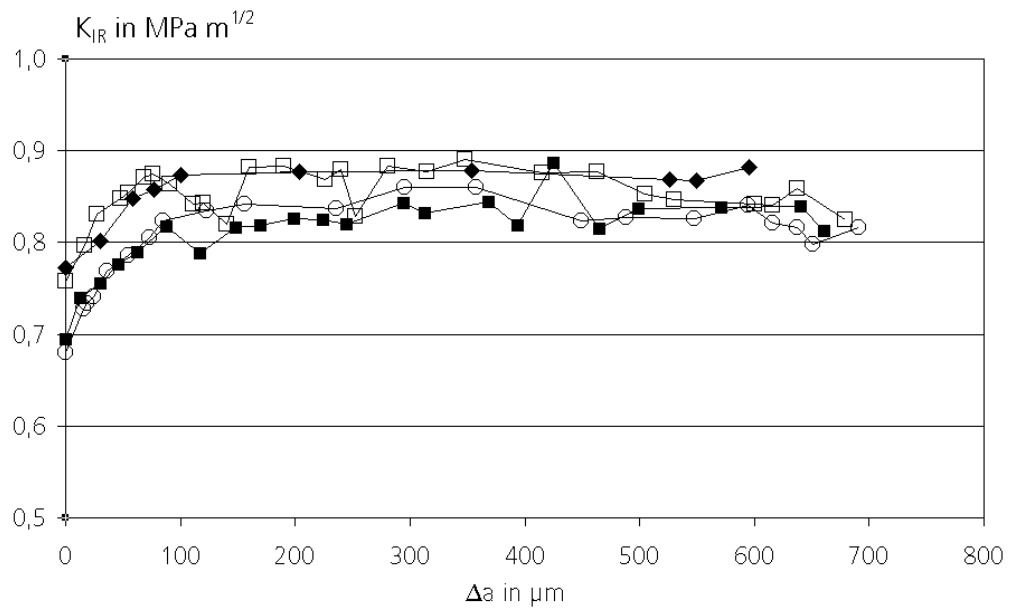
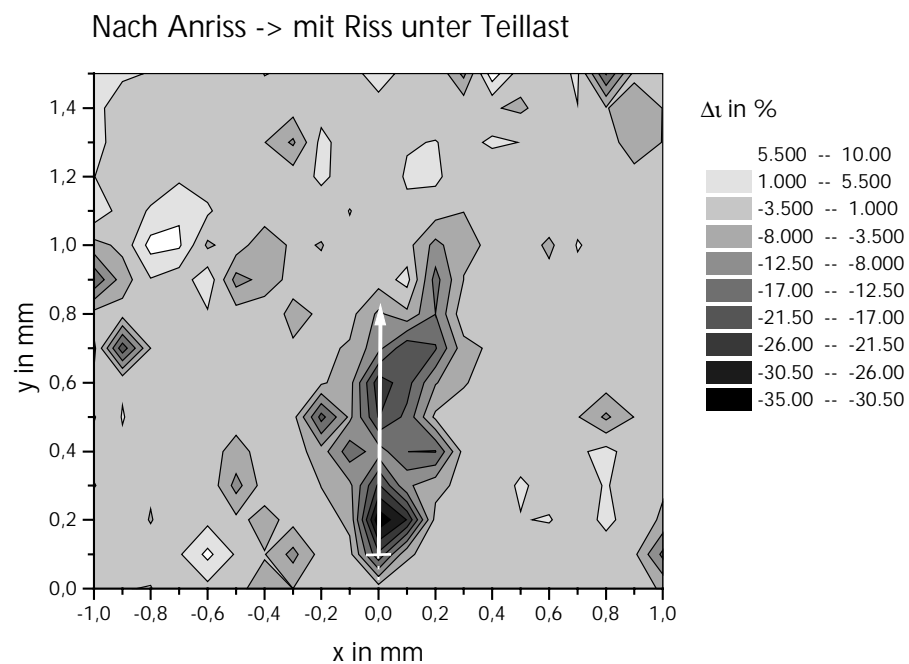


Abb. 5.5:  
E30-Da-10,  
Domänenumklapp-  
vorgänge durch  
Risseintrag inkl.  
anschließender  
Entlastung auf 50 %  
 $K_{IR}$ , der Rissverlauf  
im Anschluss an den  
Anriss ist durch  
einen Pfeil gekenn-  
zeichnet.



Betrachtet man die Anstiegslänge  $l$  der R-Kurven vom Startwert bei  $\Delta a = 0$  bis auf die sich ergebenden Plateaus bei etwa  $150 \mu\text{m}$ , so erscheint diese Strecke recht kurz im Hinblick auf eine Prozesszonenbreite  $h$  der Größenordnung von etwa  $300 \mu\text{m}$ , da in Anlehnung an  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken  $l \approx 5 h$  erwartet wird [45]. Der Verdacht lag nahe, dass die Reihenfolge der Probenvorbereitung, in welcher der Anriss den letzten Schritt darstellte, hier ihren Einfluss hatte. Die Probenvorbereitung wurde deshalb umgestellt. Der Anriss wurde dabei vor dem Auslagern bei  $T > T_c$  erzeugt, die Polung eines Teils der Proben wurde als allerletzter Schritt vorgenommen. Dies führte allerdings wie befürchtet zum Verlust einiger Proben bei der Polung durch geringste Überschlüge. Der kurzzeitige Zusammenbruch des elektrischen Feldes führt dabei zu einer schnellen Kontraktion der Probe und zum Bruch an der schwächsten Stelle, d.h. also in Verlängerung des Anrisses. Abb. 5.6 zeigt R-Kurven von Proben mit unterschiedlicher Reihenfolge in der Probenvorbereitung. Deutliche Unterschiede finden sich am Beginn der R-Kurven, die Startwerte liegen bei der korrigierten Vorbereitung tiefer. Die Anstiegsstrecke bis zum Plateau hat sich auf etwa  $400 \mu\text{m}$  erhöht, während sich der Plateauwert selbst nur gering verändert hat. Davon unberührt findet sich weiterhin kein Unterschied zwischen gepolter und ungepolter Probe.

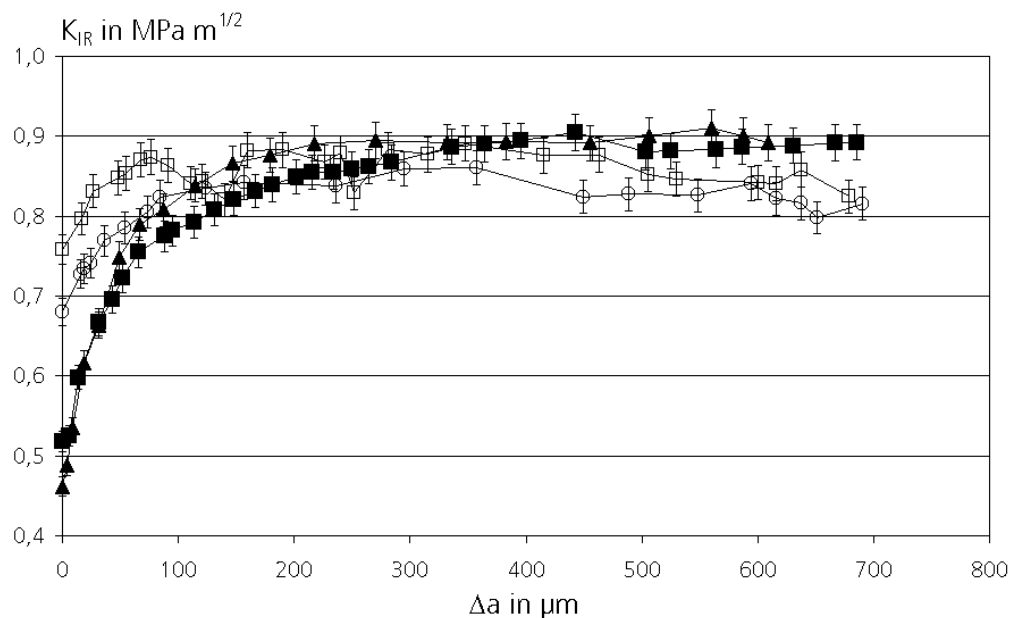


Abb. 5.6:  
 $\square$  U-Da-2,  
 $\circ$  U-Da-3:  
 Anriss als letzter  
 Schritt in der  
 Vorbereitung  
 $\blacksquare$  U-10 ungepolt  
 Auslagern bei  $T > T_c$   
 als letzter Schritt in  
 der Vorbereitung  
 $\blacktriangle$  E30-8 (gepolt):  
 Anriss, Auslagern,  
 Polen

Die Risswiderstandskurven der folgenden Abschnitte wurden nach der modifizierten Probenvorbereitung, d.h. also Auslagerung und Polung als letzte Vorbereitungsschritte, durchgeführt.

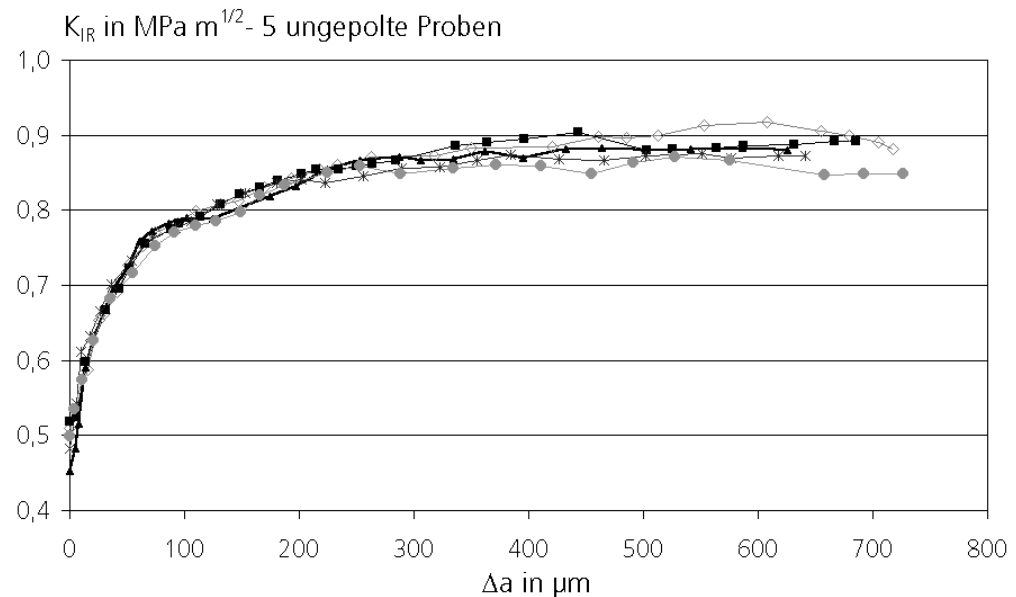
## 5.2 Ergebnisse der systematischen Risswiderstandsmessungen

Aus den R-Kurven von fünf ungepolten Proben (Abb. 5.7) ergeben sich folgende Mittelwerte:

Startwert ( $\Delta a = 0$ ):  $0,49 \pm 0,03 \text{ MPa m}^{1/2}$   
 Plateauwert:  $0,88 \pm 0,02 \text{ MPa m}^{1/2}$ .

Die Anstiegsstrecke beträgt etwa 400  $\mu\text{m}$ .

Abb. 5.7:  
 Risswiderstandskurven  
 fünf ungepolter  
 Proben  
 U-9 ( $\diamond$ ), U-10 ( $\blacksquare$ ),  
 U-16 ( $\blacktriangle$ ), U-17 ( $*$ )  
 und U-19 ( $\bullet$ )



Das Ausbleiben eines verstärkten R-Kurveneffektes durch Polung (siehe 5.1) bestätigte sich durch weitere Messungen, die in Abb. 5.8 dargestellt werden. Die Streuung der Ergebnisse ist hier deutlicher als bei den ungepolten Proben:

Startwert ( $\Delta a = 0$ ):  $0,48 \pm 0,07 \text{ MPa m}^{1/2}$   
 Plateauwert:  $0,87 \pm 0,03 \text{ MPa m}^{1/2}$ .

Die Anstiegsstrecke variiert von Probe zu Probe und beträgt im Mittel etwa 300  $\mu\text{m}$ .

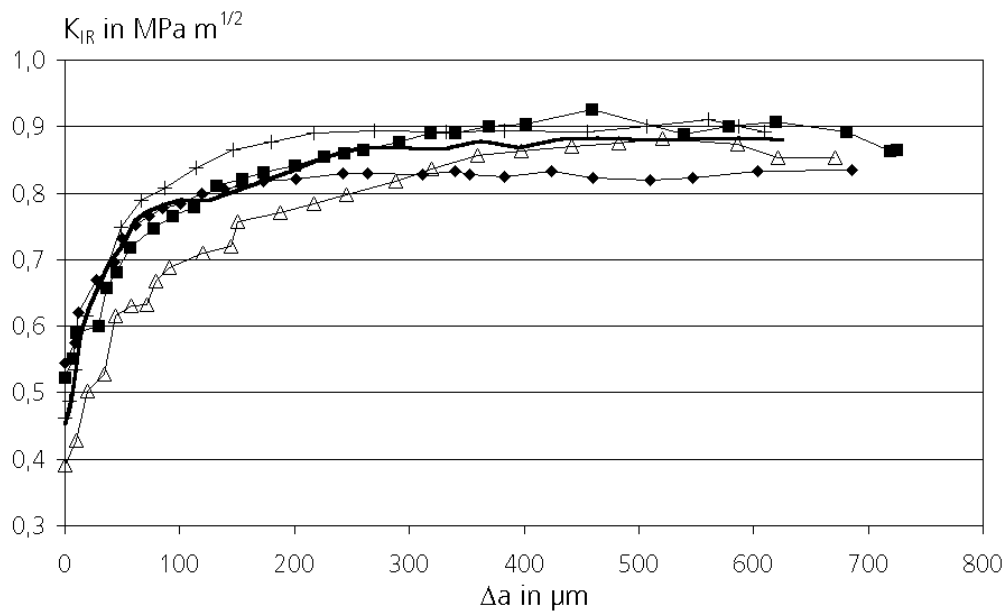


Abb. 5.8:  
R-Kurven von vier  
gepolten Proben  
(E = 30 kV/cm),  
zum Vergleich ist die  
R-Kurve einer  
ungepolten Probe  
fett und ohne  
Symbole einge-  
zeichnet

Um zu klären, in wie weit der Anstieg der R-Kurven auf ferroelastische Anteile zurückgeht, wurden an einem Teil der ungepolten Proben nach der vollständigen Entlastung und einer Wartezeit von etwa 24 h noch einmal Risswiderstandskurven aufgenommen (Abb. 5.9).

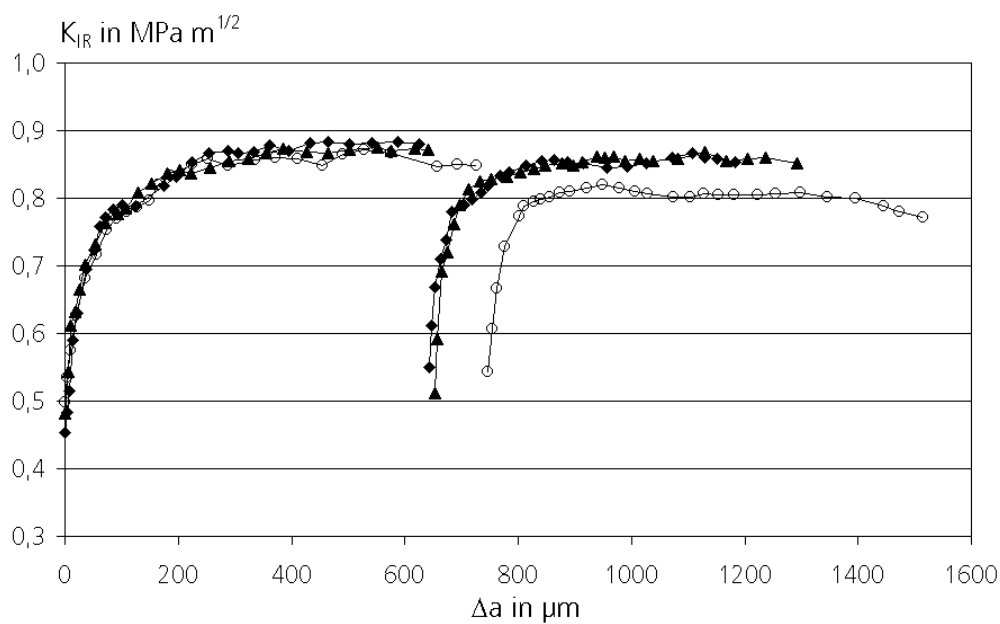
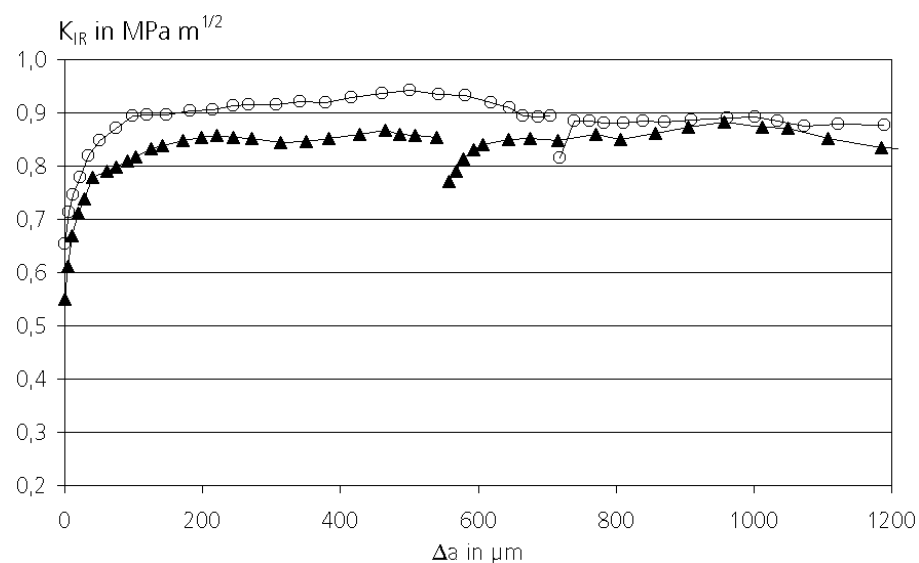


Abb. 5.9:  
Nach vollständiger  
Entlastung fortge-  
führte R-Kurven an  
ungepolten Kurven

Die Startwerte der R-Kurvenfortsätze liegen mit etwa  $0,53 \text{ MPa m}^{1/2}$  nur geringfügig über den ursprünglichen Werten von  $0,49 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Somit kann der größte Teil des Anstiegs in der Spannungsintensität ausgehend vom ursprünglichen Startwert auf den Plateauwert ferroelastischen Umklappvorgängen zugeschrieben werden, da alle anderen Einflüsse wie Brückenbildung, Rissverzweigung oder –Umlenkung nicht reversibel sind. Weiterhin sind auch ferroelastische Anteile als Ursache für den Unterschied zwischen den Startwerten durchaus wahrscheinlich. Betrachtet man die fortgesetzten R-Kurven, so ist deutlich ein verkürzter Anstieg bis zum Plateau zu erkennen. Genau dies wurde aber schon bei Proben mit Anriss als letztem Vorbereitungsschritt festgestellt (Abb. 5.6). Diese Proben besaßen auch erhöhte Spannungsintensitäten bei Beginn. Insgesamt sind die nicht-ferroelastischen Anteile im Anstieg der R-Kurven zumindest vernachlässigbar oder aber durch die Anrisslängen von etwa  $200 \mu\text{m}$  gesättigt.

Da die röntgenographischen Untersuchungen nicht unter der vollen Belastung, sondern mit einer Kraft entsprechend 50 %  $K_{IR}$  durchgeführt wurden, um einen Rissfortschritt während der 15-stündigen Messung unter Teillast durch unterkritisches Risswachstum zu vermeiden, wurden fortgesetzte R-Kurven von Proben aufgenommen, die entsprechend der röntgenographischen Messzeit 15 h lang unter 50 % Teillast standen. Dies sollte eine Einschätzung ermöglichen, in wie weit die Prozesszone bzw. die Domänen bei Reduzierung der mechanischen Last auf 50 % relaxieren. Abb. 5.10 zeigt, dass die neuen Startwerte etwa 88 % des Plateauwertes betragen, im Bezug auf den R-Kurvenanstieg  $\Delta K_{IR}$  beträgt der neue Startwert 72 %. Die Anstiegsstrecken bis zur erneuten Ausbildung eines Plateaus verkürzen sich auf etwa  $1/3$  der ursprünglichen Anstiegslänge.

Abb. 5.10:  
ursprüngliche und  
fortgesetzte R-  
Kurven nach 15 h  
mit 50 % Teillast  
des letzten  $K_{IR}$ -  
Wertes



### 5.3 Eigenspannungsmessungen

Die orts aufgelösten Eigenspannungsmessungen wurden an ungepolten Proben durchgeführt und sollten zeigen, ob die mit dem Risseintrag verbundenen Umklappvorgänge zur Eigenspannungsbildung führen. Tab. 5.1 enthält die in x-Richtung, d.h. also parallel zu Zugspannung und bevorzugter Umklapprichtung, gemessenen Eigenspannungswerte nach vollständiger Entlastung der Probe U-Da-2. Die laterale Ausdehnung des Messfeldes entspricht etwa den Messungen zu den Umklappvorgängen, die Anzahl der Messpunkte ist jedoch aufgrund der verwendeten Blende von 0,3 mm Durchmesser deutlich geringer. Es konnten keine Eigenspannungen im Rahmen der Fehlertoleranzen festgestellt werden.

y-Richtung	x-Richtung				
	-0,6 mm	-0,3 mm	0 mm	0,3 mm	0,6 mm
0,2 mm	$-3 \pm 7$	$-7 \pm 8$	$9 \pm 3$	$4 \pm 4$	$-4 \pm 4$
0,5 mm	$-2 \pm 5$	$4 \pm 4$	$0 \pm 4$	$-4 \pm 4$	$-2 \pm 7$
0,8 mm	$-4 \pm 7$	$1 \pm 3$	$1 \pm 5$	$-7 \pm 5$	$-1 \pm 5$
1,1 mm	$-11 \pm 7$	$4 \pm 3$	$5 \pm 4$	$-2 \pm 6$	$1 \pm 4$
1,4 mm	$2 \pm 4$	$0 \pm 5$	$-1 \pm 3$	$-4 \pm 4$	$0 \pm 5$

Tab. 5.1: Eigenspannungsmessung in MPa an U-Da-2, Rissverlauf mit  $x = 0$  von  $y = 0,1$  mm bis 0,8 mm (fett).

Da deutliche Effekte hinsichtlich der Eigenspannungsbildungen durch das Rissgeschehen offensichtlich ausblieben und die Messungen äußerst zeitaufwendig sind, wurden die folgenden Eigenspannungsmessungen auf den Risspitzenbereich beschränkt. Bei den untersuchten Proben U-9 ( $-4 \pm 5$  MPa), U-10 ( $+1 \pm 7$  MPa), U-16 ( $+8 \pm 5$  MPa) und U-17 ( $0 \pm 5$  MPa) und U-19 ( $1 \pm 5$  MPa) konnten auch dort keine signifikanten Eigenspannungen festgestellt werden.

Versuche, die Eigenspannungen der mit 30 kV/cm gepolten Proben zu messen, scheiterten an der starken Textur der Proben, abhängig vom Kippwinkel  $\psi$  war der (422)-Reflex nicht mehr separierbar.

Die Abwesenheit von Eigenspannungen in der Nähe von Rissen war überraschend. Deshalb wurde untersucht, ob sich in einer Balkenprobe bei der Polung Eigenspannungen nachweisen lassen. Dazu wurde ein ungekerbter Biegebalken getempert und bei  $E = 25$  kV/cm gepolt. Anschließend großflächige Eigenspannungsmessungen ergaben mit  $-42 \pm 3$  MPa deutliche Druckspannungen. Offenbar lassen sich also Eigenspannungen mit den hier verwendeten Methoden nachweisen, wenn sie vorhanden sind. Nebenbei sei bemerkt, dass sich die Eigenspannungen im Biegebalken nur ausbilden können, wenn die Polung inhomogen ist. Diese Inhomogenität dürfte daraus resultieren, dass eine homogene Polarisierung zu einem hohen elektrischen Streufeld und damit zu einer höheren Gesamtenergie des Systems führt als eine inhomogene Verteilung.

#### 5.4 Ortsaufgelöste röntgenographische Messungen von Domänenumklappvorgängen im Rissbereich

Wie in den Untersuchungen der vorangegangenen Abschnitte, fanden sich auch bei den hier durchgeführten Messungen keine verstärkten Umklappvorgänge an den gepolten Proben. Auf eine Darstellung wird deshalb hier verzichtet. Nachfolgend werden in Abb. 5.11 - Abb. 5.13 gemittelte Werte  $\Delta t$  der fünf ungepolten Proben U-9, U-10, U-16, U-17 und U-19 dargestellt, deren Risswiderstandskurven sich in Kap.5.2/Abb. 5.7 finden.

Abb. 5.11:  
Mittelwerte von fünf ungepolten Proben, Domänenumklappvorgänge durch Risseintrag inkl. anschließender Entlastung auf 50 %  $K_{Rt}$ , der Rissverlauf im Anschluss an den Anriss ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

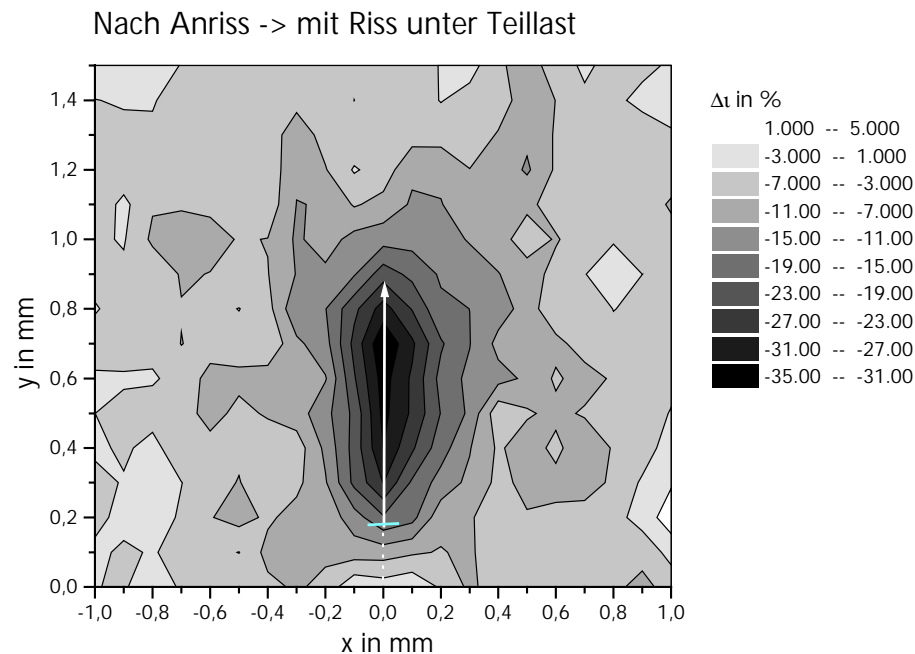


Abb. 5.11 zeigt nach Risseintrag und darauffolgender Teilentlastung auf 50 % besonders im Bereich der Rissufer starke Domänenumklappvorgänge hin zu einer oberflächenparallelen Anordnung. Dies geschieht am deutlichsten hinter der Risspitze, was auf darauf deutet, dass die Teilentlastung zu einem Aufrichten der Domänen durch einsetzende Rissuferkontakte führte. Weiterhin findet man mit steigender Risslänge eine zunächst zunehmende Verbreiterung des Bereiches mit starken Umklappvorgängen, die eine Zunahme der Prozesszonbreite mit fortschreitendem Riss nahe legen. Abb. 5.12 beruht auf der vollständigen Entlastung und den damit verbundenen Umklappvorgängen im Vergleich zum Teillastzustand davor. Diese beschränken sich im Wesentlichen auf eine Aufrichtung am Rissufer durch nun sicherlich maßgebliche Rissuferkontakte,



dort wo in Abb. 5.11 die stärksten Umklappvorgänge in umgekehrter Richtung, d.h. also in eine oberflächenparallele Anordnung, zu finden waren.

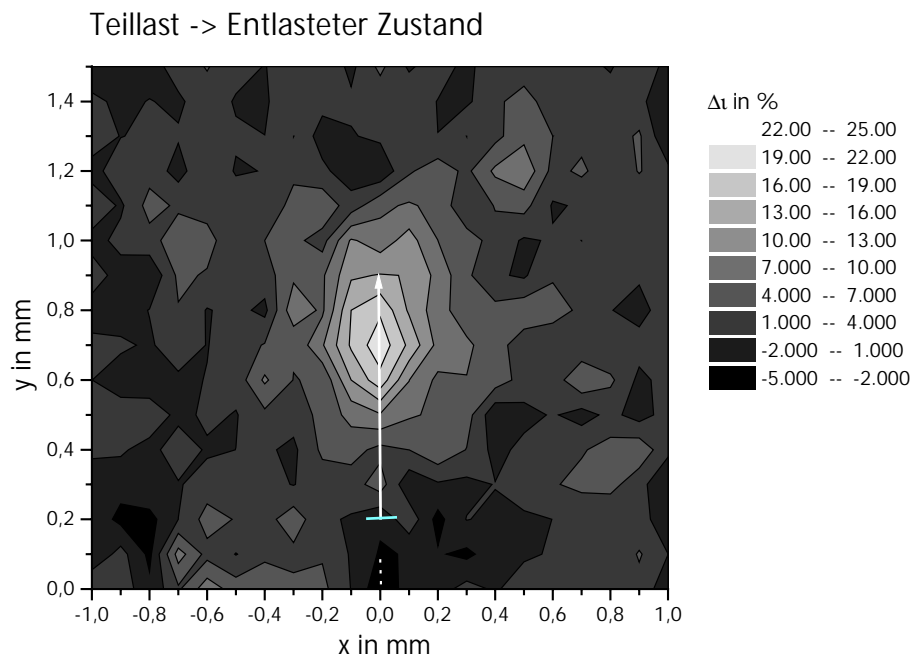
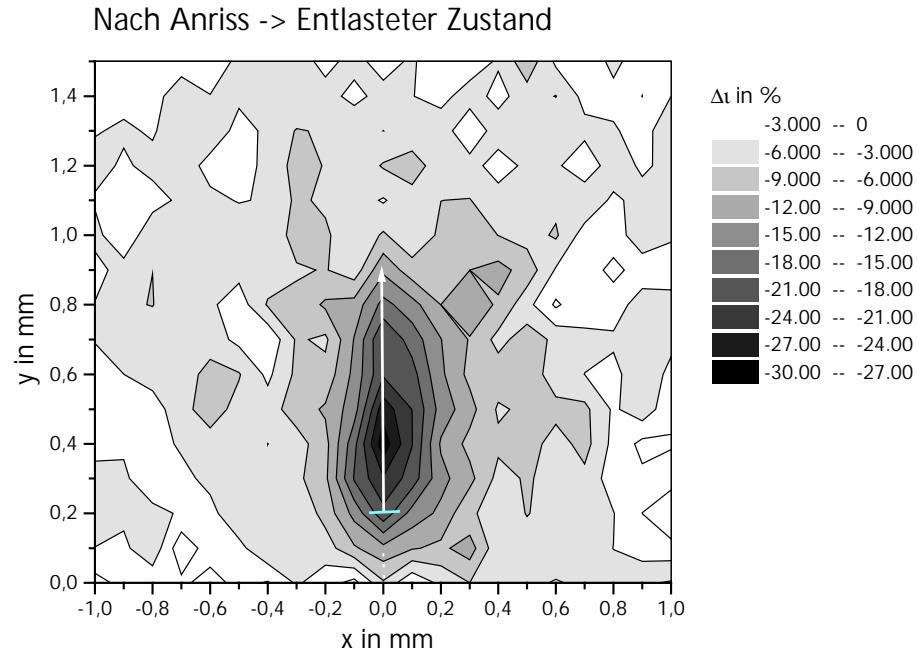


Abb. 5.12:  
Mittelwerte von fünf  
ungepolten Proben,  
Umklappvorgänge  
durch die Entlastung  
(50 % Last ->  
0 % Last)

Die remanenten Umklappvorgänge nach Beendigung des Experimentes im Bezug auf den Grundzustand sind in Abb. 5.13 dargestellt. Es sind großflächig noch signifikante Umklappvorgänge in eine oberflächenparallele Orientierung detektierbar, die stärksten Umklappvorgänge konzentrieren sich aufgrund der Rissuferkontakte im mittleren Rissbereich.

Abb. 5.13:  
Mittelwerte von fünf  
ungepolten Proben,  
remanente Um-  
klappvorgänge nach  
vollständiger  
Entlastung im Bezug  
auf den Grundzu-  
stand nach Anriss



In einem anschließenden Versuch wurde der Riss an einer der Proben (U-19) noch einmal vollständig aufgezogen und bis zum vollständigen Bruch erweitert, um die Bruchflächen röntgenographisch zugänglich zu machen. Im Gegensatz zu den Differenzbildern oben existiert kein Eingangsintensitätsverhältnis, so dass dieses mit Hilfe gerechneter Strukturfaktoren  $F_{(002)}$  und  $F_{(200)}$  für die Reflexe (002) und (200) unter der Annahme, die Probe sei im Inneren texturfrei, abgeschätzt wurde. Die verwendeten Strukturdaten wurden von einem PZT entsprechender Zusammensetzung und Gitterparameter übernommen [59] und lieferten  $I_{(002)}/I_{(200)} \approx 0,44$ . Die Messungen wurden als Linear-scan über 3 mm parallel zur Rissfront mit der 0,1 mm-Kapillare jeweils in 0,1 mm Abstand durchgeführt, so dass jeder Messpunkt die Intensitäten für eine konstante Risslänge enthält. Die Umklappvorgänge spiegeln sich dabei in der Größe  $\Delta t_{\perp}$  wider, welche die veränderte Perspektive auf die Bruchfläche hin berücksichtigt:

$$(Gl. 5.1) \quad \Delta t_{\perp} = \frac{\left(\frac{I_{200}}{I_{002}}\right)_{\text{crack}} - \left(\frac{I_{200}}{I_{002}}\right)_{\text{init,calc}}}{\left(\frac{I_{200}}{I_{002}}\right)_{\text{init,calc}}} \cdot \left(\frac{I_{200}}{I_{002}}\right)_{\text{init,calc}} \approx \frac{1}{0,44} = 2,27.$$

Die Umklappvorgänge auf der Bruchfläche werden in Abb. 5.14 mit der Risswiderstandskurve und den Messdaten für  $x = 0$  aus den Oberflächenmessungen der Probe U-19 verglichen. Es sei hier daran erinnert, dass die Oberflächenmessungen bei einer Risslänge von etwa  $700\ \mu\text{m}$  durchgeführt wurden. Die  $\Delta\epsilon$ - und  $\Delta\epsilon_{\perp}$ -Werte werden mit negativen Vorzeichen dargestellt, um den Bezug zur R-Kurve deutlicher hervorzuheben.

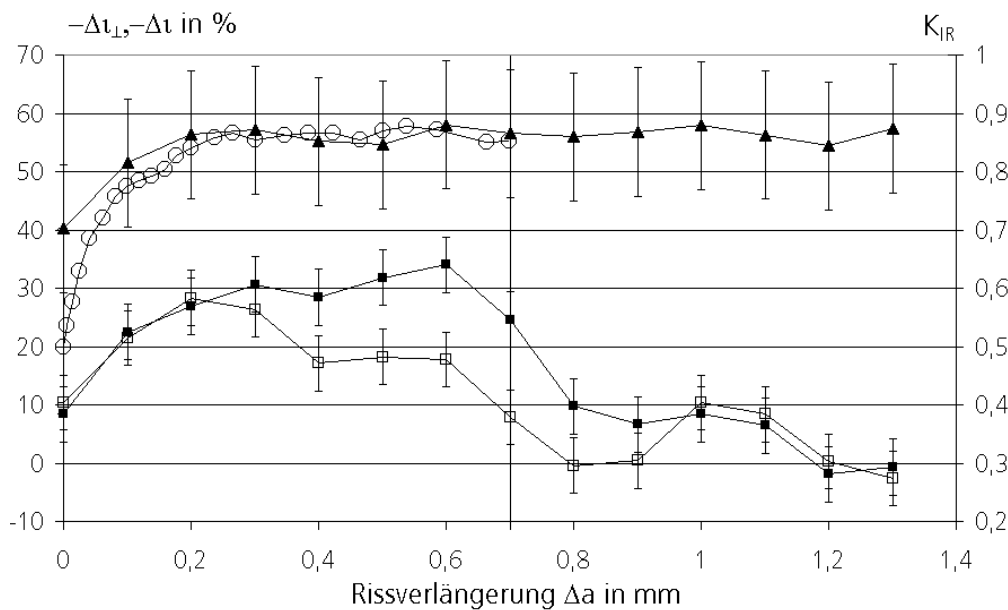


Abb. 5.14:  
Probe U-19:  
( $\blacktriangle$ ) Umklappvor-  
gänge auf der  
Bruchfläche, d.h.  
Riss durchgehend

( $\circ$ ) R-Kurve bis  
700  $\mu\text{m}$ ,

Umklappvorgänge  
an der Oberfläche  
( $x=0$ ) aus Differenz-  
bildung (bei  
Risslänge 0,7 mm):  
( $\blacksquare$ ) Grundzustand  $\rightarrow$   
Risseintrag und  
Teillast 50 %  
( $\circ$ ) Grundzustand  $\rightarrow$   
entlasteter Endzu-  
stand

Zunächst fällt auf, dass die Umklappvorgänge auf der Bruchfläche stärker ausfallen, als diejenigen auf der Oberfläche. Einerseits werden hier auf der Bruchfläche auch die Umklappvorgänge erfasst, die sich in Ebenen parallel zu der vorher betrachteten Oberfläche abspielen, zum anderen ist die Spannungsinintensität in unmittelbarer Umgebung des Risses mit  $K_I \sim 1/\sqrt{r}$  am stärksten. Die Umklappvorgänge auf der Bruchfläche zeigen nach Erreichen eines Plateauwertes bei etwa 300-400  $\mu\text{m}$  keine Änderung mehr, obwohl die Probe bei einer Risslänge von etwa 700  $\mu\text{m}$  zwischenzeitig entlastet wurde. Dies entspricht weitestgehend dem gemessenen Risswiderstandsverhalten. Bei der Oberflächenmessung unter Teillast findet man ebenfalls ein Plateau ab ca. 400  $\mu\text{m}$  Risslänge. Im Bereich der Risspitze und darüber hinaus sind die insgesamt festgestellten Domänenumklappvorgänge jedoch geringer. Somit entsprechen die Umklappvorgänge, die unter Teillast gemessen wurden, hier nur bis etwa 500-600  $\mu\text{m}$  dem Verlauf der R-Kurve, da im Rissspitzenbereich die Umklappvorgänge durch die Teilentlastung selbst und durch einsetzende Rissuferkontakte rückläufig sind. Diese beiden Ursachen für das Zurückklappen können hier nicht quantitativ separiert werden, jedoch sprechen nachfolgende Überlegungen für einen überwiegenden Einfluss einsetzender Rissuferkontakte: Wäre das

Zurückklappen hauptsächlich der verringerten Spannung zuzuschreiben, müsste dies bei der weiteren, vollständigen Entlastung in Abb. 5.14 gleichmäßiger verteilt sein und somit auch am Rissanfang sichtbar sein. Betrachtet man Untersuchungen von SCHÄUFELE und HÄRDTL [35] sowie CAO und EVANS [36], so findet man hier nur geringe Änderungen in der Polarisierung bei Entlastung aus der Sättigung heraus. Auch traten diese Änderungen im Wesentlichen gegen Ende der Entlastung auf. Die Druckversuche aus Kap.3.3, die Messdaten aus schrittweiser Entlastung enthalten, deuten ebenfalls darauf hin. Das Zurückklappen durch die teilweise Entlastung selbst wird daher nur relativ gering ausfallen, wenn das Material bis zur Sättigung der Umklappvorgänge belastet wurde, wie es hier in unmittelbarer Rissumgebung der Fall ist.

Es bleibt festzuhalten, dass die hier gefundenen Umklappprozesse nicht den Zustand erfassen, der bei 100 %  $K_{IR}$  bzw.  $\Delta K_{IR}$  herrscht, sondern im Wesentlichen denjenigen, der im Bereich der fortgesetzten R-Kurven nach 15-stündiger Teilentlastung mit 72 %  $\Delta K_{IR}$  (Kap.5.2/Abb. 5.10) liegt.

## 6 Bewertung der experimentellen Ergebnisse

### 6.1 Risswiderstandsverhalten

Die hier durchgeführten Untersuchungen belegen die vermutete Korrelation zwischen Umklappvorgängen und Anstieg der R-Kurve. Nach vollständiger oder aber auch teilweiser Entlastung sind beim Fortsetzen der Rissverlängerung Einbrüche in der Spannungsintensität festzustellen, die durch partielles Zurückklappen der Domänen verursacht werden, was bedeutet, dass die Prozesszone einen Teil ihrer abschirmenden Wirkung einbüßt. Zwischenzeitliche Entlastungen wirken sich somit negativ aus, da erst nach einem gewissen Rissfortschritt wieder Plateauwerte in der Spannungsintensität erreicht werden. Die Betrachtung der Probenvorbereitungseinflüsse, die fortgesetzten R-Kurven und die orts aufgelösten röntgenographischen Messungen zeigen jedoch, dass nach der Entlastung die Prozesszone nicht vollständig degradiert ist, so dass die Anstiegsstrecke gegenüber der ursprünglichen Risswiderstandskurve deutlich verkürzt ist und somit nach relativ kurzem Rissfortschritt wieder Plateauwerte erreicht werden.

Die untersuchten Proben aus dem ungepolten Material PIC 151 besitzen mit einem Anstieg von 80 % ausgehend von  $K_{IR}(\Delta a=0) = 0,49 \pm 0,03 \text{ MPa m}^{1/2}$  auf einen Plateauwert von  $K_{IR}(\Delta a \geq 400 \mu\text{m}) = 0,88 \pm 0,02 \text{ MPa m}^{1/2}$  einen deutlichen R-Kurveneffekt. Absolut betrachtet ist der Widerstand gegenüber dem Fortschreiten eines Risses offenbar relativ gering. Der Vergleich mit anderen Quellen liefert stark unterschiedliche Werte: Untersuchungen von RÖDEL [60] an CT-Proben von PIC 151 ergaben Spannungsintensitäten von bis zu  $1,3 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Auch bei MUNZ und FETT [34] finden sich mit  $K_{IR} \geq 1,5 \text{ MPa m}^{1/2}$  deutlich höhere Werte. Hier wurden Biegebalken von  $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}$  verwendet. Hingegen fanden HEYER, SCHNEIDER et al. [61] bei Biegebalken aus PIC 151 mit prinzipiell gleicher Versuchsgeometrie wie bei der hier vorliegenden Arbeit eine Bruchzähigkeit von  $K_{IC} = 0,74 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Möglicherweise spielt die Geometrie der bruchmechanischen Versuche eine Rolle, in dem die Prozesszonenausdehnung mit etwa  $0,3 \text{ mm}$  nicht mehr als klein gegenüber den geringen Probendimensionen anzusehen ist. Einflüsse durch die Verwendung anderer Chargen bei nominell gleichem Material PIC 151 und eventuell abweichende Probenvorbereitungen sind hier auch denkbar. Unterschiede in der Rissgeschwindigkeit könnten ein weiterer Grund für die abweichenden Ergebnisse sein, dabei sind die Einflüsse auf das Umklappverhalten der Domänen allerdings nicht ohne weiteres zugänglich, da das Einstellen einer höheren Rissgeschwindigkeit zwei gegenläufige Effekte haben kann. Für eine größere Rissgeschwindigkeit sind höhere Spannungen bzw. Spannungsintensitäten nötig, diese würden zwar prinzipiell die Umklappprozesse fördern, jedoch sind Umklapppro-

zesse auch zeitabhängig und bei schnell laufenden Rissen daher weniger stark [33]. Die Angabe von Absolutwerten hinsichtlich des Risswiderstandsverhaltens ist also nur im Zusammenhang mit der hier verwendeten Geometrie und den aufgetretenen Rissgeschwindigkeiten von etwa  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  m/s gültig und sinnvoll.

Die bei den durchgeführten Experimenten ausbleibenden verstärkten R-Kurveneffekte durch Polung stehen sicherlich in direkter Beziehung mit den beobachteten Umklappvorgängen, die sowohl in den orts aufgelösten Analysen als auch bei den Vorversuchen an gepolten Proben nicht stärker ausgefallen sind als bei ungepolten Proben. Trotzdem entspricht dies nicht den Erwartungen und steht zum Teil in Widerspruch mit den oben angeführten Quellen. Bei RÖDEL [60] fanden sich deutliche Unterschiede im R-Kurvenverhalten für unterschiedliche Polungszustände, während MUNZ et. al. [34] geringere, aber noch signifikante Unterschiede feststellten. Betrachtet man die hier gemessenen maximalen  $\Delta I$ -Werte, so wird deutlich, dass bei weitem nicht alle senkrecht zur Oberfläche orientierten Domänen umgeklappt sind. Dies findet man bei den Versuchen hoher Ortsauflösung an der Oberfläche, auf der Bruchfläche sowie den Vorversuchen. Da die möglichen Umklappvorgänge im Rissbereich schon bei den ungepolten Proben offenbar nicht ausgeschöpft sind, scheint ein Effekt durch die Polung der Proben zumindest nicht mehr unbedingt zwingend.

## 6.2 Prozesszone

Mit den im Vergleich zu Einzelmessungen statistisch besser abgesicherten Mittelwerten aus fünf Proben erscheint auch eine quantitative Betrachtung der Prozesszonenbreite sinnvoll.

Die gemessene Größe  $\Delta I$  stellt dabei eine Faltung des kreisrunden Messflecks mit den eigentlichen Domänenumklappvorgängen bzw. wahren Änderungen im Intensitätsverhältnis  $\Delta I^0$  dar: Wenn man die Variation von  $\Delta I^0$  in y-Richtung vernachlässigt, so ergibt sich die über den Messfleck gemittelte Änderung im Intensitätsverhältnis als

$$(Gl. 6.1) \quad \Delta I(x) = \frac{2}{\pi r^2} \int_{-r}^r \Delta I^0(x + x') \cdot \sqrt{r^2 - x'^2} dx'.$$

Hier ist  $x$  die Koordinate des Messfleckmittelpunktes,  $x'$  ist die Integrationsvariable und  $r$  ist der Radius des Messflecks. Für  $\Delta I^0$  wurde eine Gauß-Verteilung in  $x$ -Richtung angenommen und (Gl. 6.1) wurde numerisch nach  $\Delta I^0$  aufgelöst. Abb. 6.1 zeigt das Ergebnis für  $y = 0,7$  mm. Offenbar ändert die Entfaltung in diesem Fall nicht viel an der Verteilung der Intensitätsänderung. Die Prozesszo-

nenbreite, welche 95% der Umklappvorgänge erfasst, ergibt sich zu  $0,29 \pm 0,05$  mm zu beiden Seiten des Risses.

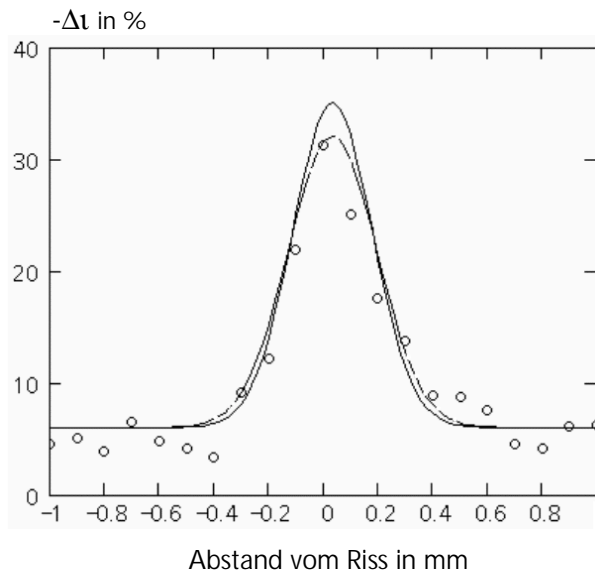


Abb. 6.1:  
 $\Delta t$ -Verteilung in x-  
Richtung quer zum  
Riss mit  $y = 0,7$  mm  
(Abb. 5.11)

o: Messdaten  $\Delta t$   
--: Fit  $\Delta t$   
- - : entfaltete  
Verteilung  $\Delta t^\circ$

An der Risspitze findet man eine deutlich breitere Verteilung, so dass die Messfleckdimensionen keinen Einfluss mehr auf die Prozesszonenbreite haben (Abb. 6.2). Die Prozesszonenbreite unter Einbeziehung von 95% aller Umklappvorgänge beträgt hier etwa  $0,6 \pm 0,1$  mm.

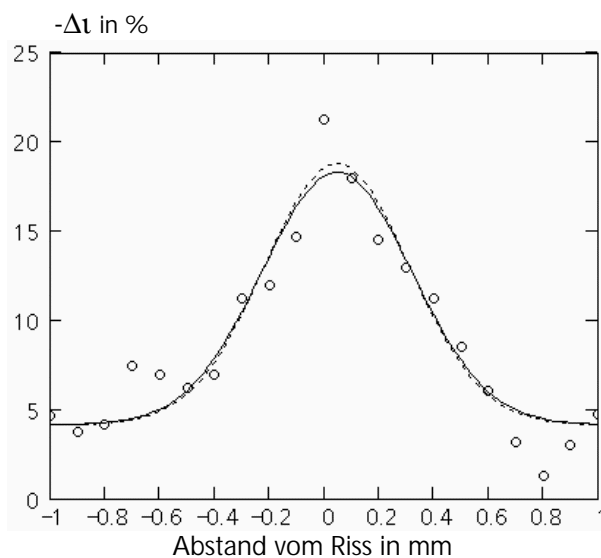


Abb. 6.2:  
 $\Delta t$ -Verteilung in x-  
Richtung quer zum  
Riss in Höhe der  
Risspitze

o: Messdaten  $\Delta t$   
--: Fit  $\Delta t$   
- - : entfaltete  
Verteilung  $\Delta t^\circ$

Die breite Prozesszone in Höhe der Rissspitze rührt offensichtlich vom Übergang in den von großflächigen, aber nicht so intensiven Umklappprozessen gekennzeichneten Bereich vor der Rissspitze her. Unabhängig davon, ob nun  $h = 0,29 \text{ mm}$  oder  $h = 0,6 \text{ mm}$  eingesetzt wird, an dieser Stelle zeigt sich, dass die von EVANS [45] für  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken beschriebene Beziehung der Anstiegs-länge  $l$  in der R-Kurve zur Prozesszonenbreite  $h$  mit  $l \approx 5 h$  auf das vorliegende PZT nicht übertragbar ist.

### 6.3 Berechnung des Anstiegs der Risswiderstandskurve

In diesem Abschnitt soll aus den festgestellten Umklappprozessen der Anstieg der Risswiderstandskurve abgeschätzt werden. Die Umklappvorgänge und die damit verbundenen lokalen, plastischen Dehnungen führen zu einer Abschirmung in der Prozesszone, um welche die wirksame Zugspannung und damit die entsprechende Spannungsintensität vermindert wird.

In  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken führt eine Phasenumwandlung zu plastischen Dehnung in der Prozesszone, die ebenfalls die wirksame Spannungsintensität vermindert. Der Anstieg des Risswiderstandes  $\Delta G$  aufgrund der Phasenumwandlung berechnet sich nach EVANS [45] aus

$$(Gl. 6.2) \quad \Delta G = V_f \int_{-h}^h \Delta U_i^c dx = 2 V_f e^T \sigma_c h.$$

wobei  $\Delta U_i^c$  als Wechselwirkungsenergie bezeichnet wird,  $h$  ist die Prozesszonenbreite,  $V_f$  der umgewandelte (monokline) Phasenanteil,  $e^T$  die Volumenänderung bei Phasenumwandlung und  $\sigma_c$  die kritische Umwandlungsspannung.

Das Produkt  $(V_f e^T)$  in (Gl. 6.2) entspricht der plastischen Dehnung durch die Phasenumwandlung. Eine entsprechende Abschätzung der Risswiderstandserhöhung durch ferroelastische Domänenenumklappvorgänge soll hier demnach erfolgen durch:

$$(Gl. 6.3) \quad \Delta G = 2 \varepsilon_{pl} \sigma_c h.$$



Die plastische Dehnung durch Umklappvorgänge  $\epsilon_{pl}$  wird nach der in Kap.3.4 ermittelten Korrelation von plastischer Dehnung und Umklappvorgängen abgeschätzt. Dabei werden die stärksten Umklappvorgänge 0,2 mm hinter der Risspitze zugrundegelegt (Abb. 6.1). Dort ist  $\epsilon_{pl} \approx 6,5 \cdot 10^{-4}$ . Die kritische Spannung, bei der Domänenenumklappvorgänge einsetzen, liegt nach den Untersuchungen in Kap.3.3 (Abb. 3.6 und Abb. 3.7) bei etwa 15 - 20 MPa. Die Prozesszonenbreite  $h$  beträgt 0,29 mm. Damit ist  $\Delta G = 6,9 \cdot 10^{-6}$  MPa m.

Aus der Beziehung

$$G_I = K_{II}^2(1-\nu^2)/E \quad (\text{Gl. 6.4})$$

ergibt sich

$$\Delta K_I = K_{II} \left[ \sqrt{1 + \frac{E \Delta G}{(1-\nu^2) K_{II}^2}} - 1 \right] \quad (\text{Gl. 6.5})$$

mit  $K_{II}$  = Startwert der R-Kurve.

Zur Berechnung von  $\Delta K_I$  wurde  $E = 59.900$  MPa aus den Voruntersuchungen und die Poisson-Zahl mit  $\nu = 0,3$ , allerdings in Ermangelung eigener Daten, verwendet.

Damit ergibt sich aus (Gl. 6.5)  $\Delta K_I = 0,35 \pm 0,08$  MPa m<sup>1/2</sup>. Aus den gemessenen R-Kurven (Abb. 5.7) erhält man  $\Delta K_I = 0,39 \pm 0,03$  MPa m<sup>1/2</sup>.

Der Vergleich der gemessenen und der berechneten  $\Delta K_I$ -Werte zeigt im Rahmen der vereinfachenden Annahmen und der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung.

## 6.4 Ortsaufgelöste Eigenspannungsmessungen

Die ausgedehnten Eigenspannungsmessungen an der Probe U-Da-2 und die stichprobenartigen Messungen der übrigen ungepolten Proben wiesen keine signifikanten Eigenspannungen aus. Bei eigenspannungsfreiem Grundzustand kann somit eine schädigende oder verstärkende Wirkung von Eigenspannungen durch mit dem Rissfortschritt verbundene Umklappvorgänge nicht experimentell nachgewiesen werden.

---

## 7 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Mikrodiffraktometrie konnten lokal hochauflösende Beugungsanalysen im Bereich von Rissen durchgeführt werden, die in Verbindung mit bruchmechanischen Experimenten eine quantitative Bewertung der Vorgänge in der Prozesszone von ferroelastischem Weich-PZT erlauben. Bei der notwendigen Erarbeitung der experimentellen Voraussetzungen ergab sich, dass hohe Korngröße und starke Absorption der schwerelementhaltigen Struktur die eigentlichen beschränkende Größen für die erreichbare Ortsauflösung darstellen. Trotzdem konnten mit optimierter Messtechnik Umklappprozesse in der Umgebung von Rissen quantitativ und mit ausreichender Ortsauflösung bestimmt werden. Beugungsanalysen im makroskopischen Maßstab dienten der Erfassung notwendiger Materialkennwerte. Die Konstruktion einer In-Situ-Vierpunktbiegevorrichtung ermöglichte die direkte Verbindung röntgenographischer Methoden mit bruchmechanischen Untersuchungen zum Risswiderstandsverhalten. Mit Hilfe der unterbrochenen Risswiderstandskurven konnten ferroelastische und mechanische Anteile separiert werden. Als Ergebnis kann der Anstieg der Risswiderstandskurven im Wesentlichen vollständig ferroelastischen Einflüssen zugeschrieben werden. Wider Erwarten waren die gemessenen Risswiderstandskurven unabhängig von der Polung der Proben. Der Grund hierfür konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Signifikante Eigenspannungsausbildungen bei den ungepolten Proben konnten nicht nachgewiesen werden. Beide Untersuchungsmethoden, Mikrodiffraktometrie und Risswiderstandsmessung, erlaubten zusammen einen Einblick in die Verstärkungs- bzw. Schädigungsmechanismen. Der Anstieg der R-Kurve kann mit guter Genauigkeit aus Eigenschaften der Prozesszone (Prozesszonenbreite und Umfang der Umklappvorgänge) abgeschätzt werden.

Das untersuchte Weich-PZT PIC 151 zeichnet sich durch seine hohe Domänenwandmobilität aus, die sich in ausgeprägten ferroelektrischen bzw. ferroelastischen Domänenumklappvorgängen unter elektrischen und mechanischen Spannungsfeldern äußert, und kann in diesem Sinne als geeignete Modellsubstanz betrachtet werden. Der ferroelastische Charakter prägt das bruchmechanische Verhalten, starke Umorientierungen der Domänen im Bereich von Risspitzen entfalten dabei eine abschirmende Wirkung, welche den Widerstand gegenüber einer Ausbreitung von Rissen im Material beträchtlich erhöht. Die Umklappvorgänge der tetragonalen Domänen in eine mit ihrer kristallographischen c-Achse zur angreifenden Zugspannung parallele Anordnung führen dabei zu lokalen plastischen Dehnungen, was eine Reduzierung der auf die Risspitze einwirkenden Spannung zur Konsequenz hat. Bei einem kontinuierlich erzwungenen Rissfortschritt erfordert dies mit der Risslänge zunehmende Spannungsintensitäten bis sich die durch die Umklappvorgänge definierte,

energieverzehrende Prozesszone voll ausgebildet hat und eine Sättigung erfährt. Letzteres schlägt sich in einem Plateauwert der Risswiderstandskurve nieder. Die ausgeprägten ferroelastischen Eigenschaften selbst, die auf deutlich remanente aber eben nicht irreversible Umklappvorgänge zurückgeht, führen aber zu Einbrüchen im Risswiderstandsverhalten, wenn die mechanische Belastung unterbrochen wird, was auf das Zurückklappen von Domänen und somit auf eine partielle Degradation der Prozesszone zurückgeführt werden kann. Besonders im Fall von wieder einsetzenden Rissuferkontakten führt die Mobilität der Domänenwände zum Aufrichten der vorher oberflächenparallel und daher abschirmend orientierten Domänen. Die aufgrund der Remanenz erhaltenen Anteile günstig orientierter Domänen bedingen allerdings dabei einen deutlich verkürzten Anstieg der neu entstehenden Risswiderstandskurve, so dass die Plateauwerte relativ schnell wieder erreicht werden. Trotzdem wirken sich Lastwechsel in der beschriebenen Weise negativ aus.

## 8 Literaturnachweis

- [1] G.A. Schneider, A. Rostek, B. Zickgraf, F. Aldinger: »Crack Growth in Ferroelectric Ceramics under Mechanical and Electrical Loading«, In: Electroceramics IV (Proceedings of the 4<sup>th</sup> International conference on Electroceramics & Applications), R. Waser, S. Hoffmann, D. Bonnenberg, Ch. Hoffmann, Eds., Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, RWTH Aachen, 1994, Vol.2, pp. 1211-1217
- [2] S. Haussühl: »Kristallgeometrie«, VCH Taschentext, 2. Auflage, Weinheim, 1993
- [3] W. Voigt: »Allgemeine Theorie der electrischen Erscheinungen an Krystallen«, Abhandlungen der Königlich Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen **36** (1890) 47-99
- [4] H.D. Megaw: »Origin of Ferroelectricity in Barium Titanate and other Perowskite-Type Crystals«, Acta cryst. **5** (1952) 739-749
- [5] H.F. Kay: »Preperation and Properties of Barium Titanate, BaTiO<sub>3</sub>«, Acta cryst. **1** (1948) 229-237
- [6] J. Valasek: »Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt«, The American Physical Society **15** [6] (1920) 537-538
- [7] G.C. Danielson: »Domain Orientation in Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>«, Acta cryst. **2** (1948) 90-93
- [8] W. Kleber: »Einführung in die Kristallographie«, Verlag Technik GmbH, 17. Auflage, Berlin, 1990
- [9] S. Haussühl: »Kristallphysik«, Physik-Verlag, Weinheim, 1983
- [10] K. Ruschmeyer: »Piezokeramik«, expert- Verlag, Renningen, 1995
- [11] R.C. Evans: »Einführung in die Kristallchemie«, Walter de Gruyter Verlag, Berlin - New York, 1976
- [12] W. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe: »Piezoelectric Ceramics«, Academic Press, London, 1971

- [13] G.J. Shen, K. Shen: »Electron microscope study of domains in  $\text{PbZrO}_3$ «, J. Mat. Sci. Letters **18** (1999) 5153-56
- [14] A.M. Glazer, S.A. Mabud, R. Clarke: »Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate at several Temperatures. I.  $\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ «, Acta cryst. **B34** (1978) 1060-1065
- [15] X. Dai, Z. Zu, D. Viehland: »Effect of Oxygen Octahedron Rotations on the Phase Stability, Transfomal Characteristics and Polarisation Behavior in the Lead Zirconate Titanate Crystalline Solid Solutions«, J. Amer. Cer. Soc. **78** [10] (1995) 2815-27
- [16] S.H. Oh, H.M. Jang: »Thermodynamic Analysis of the FR(LT)-FR(HT) Phase Transition in the  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  System under a Hydrostatic Pressure«, J. Amer. Cer. Soc. **82** [1] (1999) 233-36
- [17] C. Michel, J.-M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James: »Atomic Structures of two Rhomboedral Ferroelectric Phases in the  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Solid Solution Series«, Solid State Communications **7** (1969) 865-868
- [18] H.M. Barnett: »Evidence for a New Phase Boundary in the Ferroelectric Lead Zirconate-Titanate System«, J. Appl. Phys. **33** (1962) 1606
- [19] J. Joseph, T.M. Vimala, V. Sivasubramanian, V.R.R. Murthy: »Structural investigations on  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{-Ti}_{1-x})\text{O}_3$  solid solutions using the X-Ray Rietveld method«, J. Mat. Sci. **35** (2000) 1571-1575
- [20] J.S. Kim, K.H. Yoon: »Physical and electrical properties of  $\text{MnO}_2$ -doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics«, J. Mat. Sci. **29** (1994) 809-815
- [21] A. P. Singh, S.K. Mishra, R. Lal, Pandey D. Lal: »Coexistence of tetragonal and rhombohedral phases at the morphotropic phase boundary in PZT powders I. X-Ray diffraction studies«, Ferroelectrics **163** (1995) 103-113
- [22] P. Ari-Gur, L. Benguigui: »X-Ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition«, Solid State Communications **15** (1974) 1077-1079
- [23] P. Isupov: »Comments on the paper "X-Ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition" «, Solid State Communications **17** (1975) 1331-1333

- [24] S.A. Mabud: »The morphotropic phase boundary in PZT solid solutions«, J. Appl. Cryst. **13** (1980) 211-216
- [25] K. Rödel: »Properties and Phase Transitions in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT)«, Key Eng. Mat. **155-156** (1998) 123-125
- [26] G. Helke, R. Bindig, A. Günther: »Eigenschaften ferroelektrischer, piezokeramischer Werkstoffe«, Langzeitverhalten von Funktionskeramiken, Vortragstexte d. Symposiums , Dresden (1997)
- [27] A. Endriss, »Reorientierungsverhalten von Domänen und mikroskopische Gitterdeformation in piezoelektrischen PZT-Keramiken«, UFO Dissertation Bd. 302, Stuttgart, 1996
- [28] A. Endriss, M. Hammer, M.J. Hoffmann, »In-situ Untersuchungen des intrinsischen Piezoeffektes an PZT-Keramiken mittels Synchrotronstrahlung«, Institut für Keramik im Maschinenbau, Universität Karlsruhe, Jahresbericht 1997
- [29] S. Li, A.S. Bhalla, R.E. Newnham, L.E. Cross, C.-Y. Huang: »90° domain reversal in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ «, J. Mat. Sci. **29** (1994) 1290-1294
- [30] T. Ogawa, A. Yamada: »Ferroelectric Domain-Controlled Ceramics«, Key Eng. Mat. **157-158** (1999) 81-88
- [31] W.L. Zhong, Y.G. Wang, S.B. Yue, P.L. Zhang: »Domain reorientation by poling of PZT ceramics in the morphotropic phase boundary region«, Solid State Communications **90** [6] (1994) 383-385
- [32] H.H. Law, P.L. Rossiter, G.P. Simon, J. Unsworth: »A model for the structural hysteresis in poling and thermal depoling of PZT ceramics«, J. Mat. Sci. **30** (1995) 4901-4905
- [33] K. Mehta, A.V. Virkar, »Fracture Mechanisms in Ferroelectric-Ferroelastic Lead Zirconate Titanate ( $\text{Zr}:\text{Ti} = 0.54:0.46$ ) Ceramics«, J. Amer. Cer. Soc. **73** [3] (1990) 567-64
- [34] D. Munz, T. Fett, S. Müller, G. Thun: »Deformation and strength behaviour of a soft PZT ceramic«, In: Proc. of SPIE , Vol. 3323, Reprint: Smart Structures and Materials, Mathematic and Control in Smart Structures, 2-5 March 1998, San Diego, Bellingham, 1998

- [35] A.B. Schäufele, K.H. Härdtl: »Ferroelastic Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics«, J. Amer. Cer. Soc. **79** [10] (1996) 2637-40
- [36] H. Cao, A.G. Evans: »Nonlinear Deformation of Ferroelectric Ceramics«, J. Amer. Cer. Soc. **76** [4] (1993) 890-896
- [37] C.S. Lynch: »The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT«, Acta mater. **44** [10] (1996) 4137-4148
- [38] D. Fang, C. Li: »Nonlinear electric-mechanical behavior of a soft PZT-51 ferroelectric ceramics«, J. Mat. Sci. **34** (1999) 4001-4010
- [39] T. Fett, G. Thun: »Determination of room-temperature tensile creep of PZT«, J. Mat. Sci. Letters **17** (1998) 1929 -32
- [40] K.A. Esaklul, W.W. Gerberich, B.G. Koepke: »Stress Relaxation in PZT«, J. Amer. Cer. Soc. **63** [1-2] (1980) 25-30
- [41] T. Fett, S. Müller, D. Munz, G. Thun: »Nonsymmetry in the deformation behaviour of PZT«, J. Mat. Sci. Letters **17** (1998) 261-265
- [42] T. Fett, D. Munz, G. Thun: »Nonsymmetric deformation behaviour of PZT determined in bending tests«, J. Amer. Cer. Soc. **81** [1] (1998) 269-276
- [43] T. Fett, D. Munz, G. Thun: »Nonsymmetric deformation behaviour of several PZT ceramics«, J. Mat. Sci. Letters **18** (1999) 1641-43
- [44] A.G. Evans: »Toughening Mechanisms in Zirconia Alloys«, Advances in ceramics **12** (1984) 382-390
- [45] A.G. Evans: »Fracture in Ceramic Materials«, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1984
- [46] R. C. Pohanka, S. W. Freiman, B. A. Bender: »Effect of the Phase Transformation on the Fracture Behavior of BaTiO<sub>3</sub>«, J. Amer. Cer. Soc. **61** [1-2] (1978) 72-75
- [47] R.C. Pohanka, S.W. Freiman, K. Okazaki, S. Tashiro: »Fracture of Piezo-electric Materials«, In: Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 5, R.C. Brandt, D.P.H. Hasselman, F.F. Lange, ed., Plenum Publishing Co., New York, 1983



- [48] G. Arlt: »Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief«, J. Mat. Sci. **25** (1990) 2655-2666
- [49] F. Meschke, A. Kolleck, G.A. Schneider: »R-Curve Behaviour of BaTiO<sub>3</sub> due to Stress-Induced Ferroelastic Domain Switching«, J. Eur. Cer. Soc. **17** (1997) 1143-1149
- [50] S. Baik, S. Min Lee: »R-curve behaviour of PZT ceramics near the morphotropic phase boundary«, J. Mat. Sci. **29** 6115-6122 (1994)
- [51] D. Munz, T. Fett "Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe: Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung«, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989
- [52] M.J. Buerger: »Kristallographie«, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1977
- [53] S. Haussühl: »Kristallstrukturbestimmung«, VCH Taschentext, Weinheim, 1979
- [54] H. Krischner: »Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse«, Vieweg Verlag, 4. Auflage, Braunschweig, 1990
- [55] E. Macherauch, H. Wohlfahrt, U. Wolfstieg: »Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen«, Härtereitechnische Mitteilungen **28** (1973) 201-211
- [56] I.C. Noyan, J.B. Cohen: »Residual Stress«, Springer Verlag, New York, Heidelberg, 1987
- [57] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti: »IUCr Texts on Crystallography 2: Fundamentals of Crystallography«, Oxford University Press, 1992
- [58] R. Wedell: "Röntgenlichtleiter in der Analysetechnik« Phys. Bl. **52** (1996) 1134-1136
- [59] R. Wykoff, »Crystall Structures« Vol.3, New York, 1965
- [60] Prof. Rödel und Mitarbeiter (TU Darmstadt), private Mitteilungen

- [61] V. Heyer, G.A. Schneider, H. Balke, J. Drescher, H.-A. Bahr,  
»A fracture criterion for conducting cracks in homogeneously pold pie-  
zoelectric PZT-PIC 151 ceramics«, Acta mater., **46 [18]** (1998) 6615-6622